Zur Kenntnis mehrfach alkylierter Phenole und ihrer Aether.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Eberhard Borsche

aus Eisenach

MARBURG
Buch- und Steindruckerei Köster & Schell.
1915.

Von der Philosophischen Fakultät als Dissertation augenommen
am 10. März 1915.
Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Auwers.

Meinen Eltern gewidmet.

Theoretischer Teil.

I.

Azo-Verbindungen.

Die Einwirkung der von Peter Griess entdeckten Diazoverbindungen auf Phenole und aromatische Amine ist eine seit beinahe einem halben Jahrhundert bekannte Reaktion, und die auf diesem Wege erhaltenen Kuppelungsprodukte bilden die überaus zahlreichen, prächtigen und größtenteils technisch wertvollen Azo-Farbstoffe.

Man hatte bei der Frage nach dem Mechanismus der Reaktion gefunden, daß nicht alle Phenole und aromatischen Amine der Einwirkung von Diazo-Verbindungen gleichmäßig zugänglich sind, und ferner, daß die Diazogruppe zunächst immer in die p-Stellung zur Oxy- bezw. Aminogruppe von einwertigen Phenolen und Aminen tritt. Daraus ergab sich die Möglichkeit bei Besetzung der p-Stellung durch einen Azo-Rest die Reaktion zu wiederholen und eine zweite Gruppe dieser Art in die o-Stellung einzuführen. Schließlich gelang es sogar durch Aenderung der Konzentrationsverhältnisse und anderer Mittel auch zu Tris-Azo-Verbindungen zu gelangen[1]), in denen auch die zweite
o-Stellung durch einen Azorest besetzt war. Man fand, daß mit ganz geringen Ausnahmen[2]) alle Phenole zur Bildung von Mono-Azo-Körpern befähigt sind, sobald die p-oder o-Stellung zur Oxygruppe unbesetzt ist. Was jedoch den Grad der Reaktionsfähigkeit substituierter Phenole so wie die Einführung

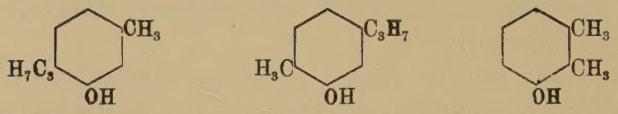
1) Heller, J. pr. (2) **76**, 58 (1907); **77**, 190 (1908), **81**, 188 (1910).
Grandmougin u. Freimann: J. pr. (2) **78**, 384 (1908) B. **40**, 2663 (1907)
Vignon: C. **08**. II, 2004. Bl. (4) **3**, 1030.

2) W. Borsche, B. **34**, 2094 (1901).

einer zweiten Azo-Gruppe in dieselben betrifft, so zeigte es sich, daß die Art, Stellung und Zahl der Kernsubstituenten einen großen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion hat. Näheres darüber haben vor kurzem Auwers und Michaelis[1]) mitgeteilt, die bei einer zu anderem Zweck unternommenen Arbeit dazu geführt wurden, die Kuppelungsfähigkeit homologer Phenole näher zu prüfen. Sie fanden nämlich zufällig, daß das p-Xylenol eine ganz auffallende Neigung zur Bildung von Disazo-Körpern zeigt, denn auch bei Anwendung von 2 Mol Xylenol auf 1 Mol Diazo-Lösung ließ sich die Bildung von Disazo-Verbindung nicht verhindern; wenigstens nicht solange in alkalischer Lösung gearbeitet wurde.

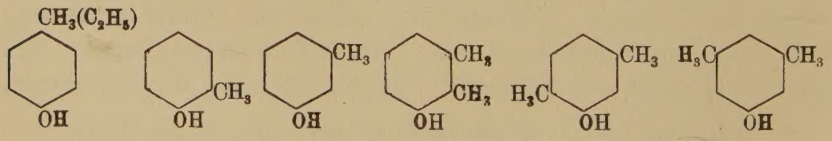
Ganz ähnlich verhielten sich die dem p-Xylenol analogen Phenole, das Thymol (I) und das Carvakrol (II), sowie

I. II. III.



das *sym.* m-Xylenol, während beim vic. -o-Xylenol (III) die Neigung zu doppelter Kuppelung erheblich zurücktrat. Vergleicht man das Verhalten der genannten Xylenole mit dem der einfach alkylierten Phenole so läßt sich folgendes feststellen:

p-Kresol und p-Aethylphenol ergeben nur Monoazokörper- o-Kresol und in noch höherem Grade m-Kresol lieferten unter den Bedingungen, die beim einfachen Phenol nur den Monoazokörper ergaben, neben dem Monoderivat auch Disazoverbindung, jedoch nur in geringer Menge. Es ließ sich also in der nachfolgend gegebenen Reihe ein Anwachsen des Bestrebens, unter gleichen Versuchsbedingungen Disazoverbindungen zu bilden, beobachten:

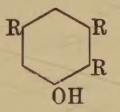


1) B. 47, 1275 ff.
F. Michaëlis, Dissertation, Marburg 1914.

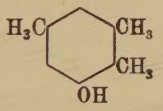
Es besteht somit die Gesetzmäßigkeit daß die Neigung, Disazo-Körper zu bilden, mit der Zahl der im Phenolkern enthaltenen Alkyle, wächst, und das die m-Stellung der Substituenten diesem Bestreben äußerst förderlich ist. Ein Ersatz der einen Methyl-Gruppe im *sym.* m-Xylenol durch Methoxyl hat, wie ich durch einen Versuch mit Orcin-mono-methyläther feststellen konnte, auf die große Reaktionsfähigkeit des m-m-Dialkyl-Phenols keinen Einfluß.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob bei trialkylierten Phenolen das Bestreben zur Bildung von Disazokörpern noch gesteigert ist, oder ob die Einführung des dritten Substituenten, der sich in o-Stellung zum Hydroxyl befinden mußte, für die doppelte Kuppelung ohne Belang oder gar schädlich ist. Der Beantwortung dieser Frage galten meine ersten Versuche.

Ein Phenol vom Typus



(R=Alkyl) liegt im isomeren Pseudocumenol von Edler) vor, das die Formel



besitzt. Ich versuchte daher zunächst diese Substanz in der erforderlichen Menge darzustellen. Sie ließ sich jedoch nur so schwierig und in so geringer Ausbeute gewinnen, daß ich auf systematische Versuche mit diesem Körper verzichten mußte.

Eine Verkettung glücklicher Umstände setzte mich bald darauf in Stand, andere Phenole von der gewünschten Struktur darzustellen. Erstens konnte ich feststellen, daß aus *sym.* m-Xylenol und Acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode an Stelle der zu erwartenden p-Verbindung das o-Aceto-Derivat entsteht und da kurz zuvor Clemmensen[1]) eine Methode zur Umwandlung derartiger Körper in Kohlenwasserstoffe veröffentlicht hatte, war damit ein Weg zur Darstellung des o-Aethyl-*sym.*m-xylenols gegeben:

1) B. **46**, 1837.

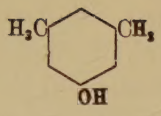
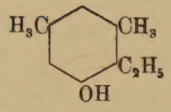
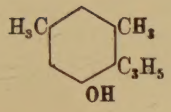
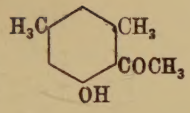
Zweitens zeigte zur gleichen Zeit Claisen[1]), daß die Allyläther von Phenolen bei höherer Temperatur in die isomeren o-Allylphenole übergehen. Die Anwendung dieser Reaktion auf das bereits genannte *sym.*m-Xylenol führte glatt zu dem o Allyl-Derivat,

womit ein zweites passendes Phenol gewonnen war.

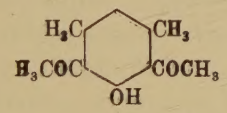
Bei der Einwirkung von Diazobenzol in alkalischer Lösung auf das o-Aethyl-xylenol entstand die Diazo-Verbindung in ähnlichem Mengenverhältniß zum Mono-azo-Körper, wie es das *sym.*m-Xylenol ergeben hatte. Auch das o-Allyl-xylenol unterschied sich in dieser Beziehung kaum von dem Stammkörper. Durch diesen Versuch findet übrigens eine frühere Beobachtung W. Borsches[2]) eine Bestätigung, wonach ungesättigte Seitenketten in o-Stellung die Kuppelungsfähigkeit von Phenolen nicht beeinträchtigen. Wenn nun dagegen bei dem Aceto-*sym.*m-xylenol die Neigung zur doppelten Kuppelung zurücktrat, so ist dies dem negativen Charakter des orthoständigen Acetyls zuzuschreiben. Es ging also aus diesen Versuchen hervor, daß ein o-ständiger Substituent auf die Bildung von Diazoverbindungen aus mehrfach alkylierten Phenolen keinen hemmenden Einfluß hat. Das Ergebniß dieser Versuchsreihe wird durch die nachstehend gegebene Tabelle zahlenmäßig veranschaulicht. Es wurden stets auf 1 g Phenol 1 g Natriumhydroxyd und 100 ccm Flüssigkeit angewandt, wozu 1 Mol. einer norm. Diazoniumchloridlösung gegeben wurde.

---

1) A. **401**, 29 ff.
2) B. **34**, 2094.

	Dis-azo	Mono-azo
	0,85 g	0,5 g
	0,7 g	0,4 g
	0,81 g	0,44 g
	0,34 g	0,95 g

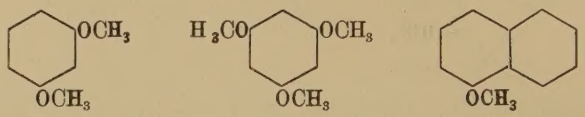
Bei tetra-alkylierten Phenolen fällt natürlich die Möglichkeit einer doppelten Kuppelung weg; daß im übrigen die Besetzung der zweiten o-Stellung auf die Reaktionsfähigkeit der p-Stelle keinen hemmenden Einfluß ausübt, war vorauszusehen. Ein bequemes Beispiel hierfür bot das bei der Darstellung des o-Aceto-*sym.*m-xylenol als Nebenprodukt auftretende o-o-Diaceto-*sym.* m-xylenol



das ebenso glatt mit Diazonium-chlorid in Reaktion tritt, wie das Monoaceto-*sym.*m-xylenol und sein Reduktionsprodukt, das Diaethyl -*sym.*m-xylenol. Bemerkenswert ist dabei, daß in diesem Fall zwei negative Gruppen sich für den Kuppelungsprozeß unschädlich erweisen, während im allgemeinen negative Substituenten das Kuppelungsvermögen zu beeinträchtigen pflegen. Der Einfluß von o-Substituenten für die Enstehung von Disazo-Körpern ist demnach von untergeordneter Bedeutung. Dagegen geht aus der vorstehend angeführten Formelreihe (s. S. 9) hervor, daß in erster Linie m-ständige Alkyl-Gruppen günstig für die Bildung von Disazo-Körpern sind.

Noch mehr tritt dies im Verhalten alkyl-substituierter Phenoläther gegenüber Diazoverbindungen hervor. Einfache Phenoläther wie Anisol, Phenetol und andere sind überhaupt nicht zur Kuppelung befähigt. Man kann also, wie aus den Untersuchungen von v. Auwers und Michaelis hervorgeht, die m-Substitution durch Alkyle geradezu als Grundbedingung für den Eintritt eines Azo-Restes in einen Phenoläther erkennen. K. H. Meyer[1]) war der erste, der die Annahme, Aether von Phenolen seien nicht zur Kuppelung befähigt, widerlegte. Es gelang ihm z. B. Resorcin-dimethyläther (I) und Phloroglucin-Trimethyläther (II) ohne Schwierigkeit zur Kuppelung zu bringen, ebenso wie den Methyläther des α-Naphtols (III).

I. II. III.



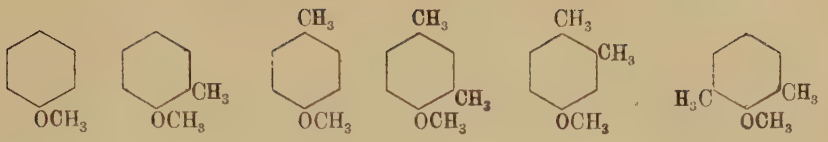
Die gleichzeitige Arbeit von v. Auwers und Michaëlis bildete eine Erweiterung der Meyerschen Arbeiten, indem sie an Stelle der alkoxyl-haltigen Phenoläther von Meyer solche mit m-ständigen Alkylgruppen zur Reaktion mit Lösungen von Diazoniumsalz brachten.

Schon Meyer hatte beobachtet, daß die Kuppelungsreaktion wesentlich glatter erfolgt, wenn man an Stelle eines einfachen Benzol-diazoniumsalzes die p-Nitro-Verbindung desselben anwendet. v. Auwers und Michaëlis hatten von dem gleichen experimentellen Vorteil Gebrauch gemacht, und ich schloß mich bei meinen Versuchen ihrem Vorgehen an. Das p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid liegt bequem zur Verwendung in dem von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellten Azophorrot vor. Bei den Versuchen mit diesem Kuppelungsreagens zeigte es sich, daß in der folgenden Reihe von Phenoläthern[2]) alle in der zweiten Gruppe enthaltenen Aether zur Kuppelung geneigt waren, während sich von denen der ersten Gruppe kein einziger zur Reaktion mit Diazo-Verbindungen bringen ließ.

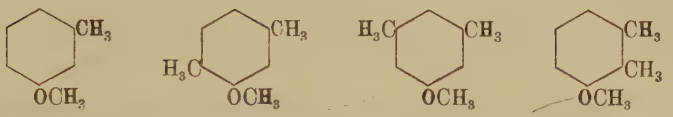
---

1) A. **398**, 74 (1913).
2) v. Auwers und Michaëlis, B. **47**, 1281.

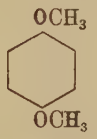
I.



II.

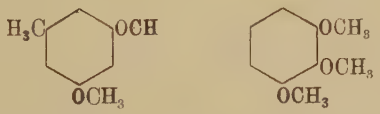


Daraus sowie aus einem, ein vollständig negatives Resultat ergebenden Versuch von mir, Hydrochinon-dimethyläther

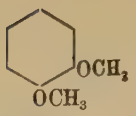


zur Kuppelung zu bringen, geht klar hervor, daß Phenoläther den Azorest nur in die p-Stellung aufnehmen und dies auch nur dann, wenn eine oder beide Endstellungen durch Alkyl oder Alkoxyl, also positive Gruppen, besetzt sind. Daß es nämlich für den glatten Verlauf der Reaktion ohne Bedeutung ist, wenn man eine der m-ständigen Methylgruppen durch Methoxyl ersetzt, konnte ich feststellen, indem ich den Dimethyläther des Orcins (I) mit Azophorrot zur Kuppelung brachte. Daß unter Umständen eine m-ständige Methoxyl-gruppe nicht genügt, um die Kuppelung eines Phenoläthers zu ermöglichen, zeigte ein Versuch, Pyrogalloltrimethyläther (II)

I. II.



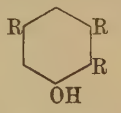
zu kuppeln, wobei allerdings die noch zu erörternde Frage offen bleibt, ob etwa der Grund für dieses passive Verhalten in einer hemmenden Wirkung der o-ständigen Methoxylgruppe liegt. Die Notwendigkeit der m-ständigen Substitution ergab sich weiter daraus, daß es nicht gelang, Brenzkatechindimethyläther



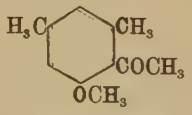
zur Kuppelung zu veranlassen.

Unter den zur Kuppelung geeigneten Phenoläthern der zweiten Gruppe zeigte wiederum der des *sym.*m-xylenols eine hervorragende Reaktionsgeschwindigkeit, die über das p- und o-Xylenol zum m-Kresol hin abnahm. Die Wirkung der m-ständigen Methyle ist also ohne weiteres einleuchtend. Ich versuchte nun in Parallele zu den mit den Disazo-Verbindungen sich beschäftigenden Untersuchungen festzustellen, welchen Einfluß der Eintritt eines dritten Alkyls oder eines sonstigen Radikals in o-Stellung zum Hydroxyl auf die Reaktionsfähigkeit von Phenoläthern habe.

Zu diesem Zweck suchte ich zunächst den Methyläther des *iso*-Pseudocumenols[1]) zur Kuppelung zu bringen, was ohne Schwierigkeiten und in guter Ausbeute gelang. Nachdem, wie oben erwähnt, bequemer zugängliche Phenole der Form

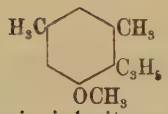


aufgefunden waren, setzte ich meine Versuche bei diesen fort und prüfte zunächst das Verhalten des Methyläthers vom o-Aceto-*sym.*m-xylenol



gegen Azophorrot. Der Versuch ergab jedoch kein positives Resultat, obgleich das freie Aceto-xylenol glatt mit Diazobenzolchlorid reagierte. Die Schuld an dem passiven Verhalten des Aethers war jedoch ausschließlich in der negativen Natur des o-ständigen Radikals zu suchen. Denn sein Reduktionsprodukt der o-Aethyl-*sym.*m-xylenol-methyläther entsprach durchaus dem Verhalten des freien o-Aethyl-xylenols. Ebenso ließ sich auch der Methyläther des o-Allyl-*sym.*m-xylenols

1) E. Edler, Dissertation, Rostock 1885.
B. 18, 629.

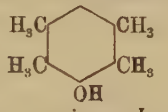


mit Azophorrot ohne Schwierigkeit zur Reaktion bringen.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten also, daß ein o-Substituent keinen nachteiligen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit m-ständig beiderseits substituirter Phenoläther besitzt Dieses Resultat war insofern von vornherein wahrscheinlich gewesen, als eine Aldehyd-Gruppe in o-Stellung bei dem freien Phenol die Kuppelungsfähigkeit der p-Stelle nicht beeinträchtigt, während sie m- ständig die Reaktionsmöglichkeit vollständig unterbindet[1])

Ueber die möglicherweise stattfindende Einwirkung eines zweiten o-Substituenten ließ sich dagegen nichts voraussagen.

Tetra-alkyl-phenole sind, wohl hauptsächlich infolge ihrer schwierigen Darstellungsweise, bisher nicht auf ihre Kuppelungsfähigkeit untersucht worden. Auch meine Versuche, das Durenol:



in größerer Menge frei von seinen Isomeren zu erhalten und in Gestalt seines Methyläthers zur Reaktion mit Diazoverbindungen zu bringen, scheiterten in Folge der geringen Ausbeute an dem genannten Körper. Da war es ein glücklicher Zufall, daß ich bei der Darstellung des oben genannten o-Aceto-*sym.*m-xylenols als Nebenprodukt ein o-o-Diketon erhielt. Das freie Phenol lieferte mit Diazobenzol-chlorid ohne Schwierigkeit einen Azokörper; sein Methyläther konnte dagegen auch mit dem wirksameren Azophorrot, wiederum infolge der negativen Natur der o-Substituenten, nicht zur Kuppelung gebracht werden. Dagegen ließ sich das nach der Clemmensenschen Methode aus dem Diketon erhaltene o-o'-Diäthyl-*sym.*m-xylenol frei und in Form seines Methyläthers leicht mit Azophorrot kondensieren[2]).

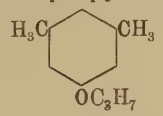
1) B. **34**, 2094.

2) Die Kuppelung des o-o-Diäthyl-*sym.*-m-xylenol-methyläthers wurde durch gewisse experimentelle Schwierigkeiten etwas behindert, jedoch ließ sich auch hier die Möglichkeit der Reaktion völlig einwandfrei feststellen, wenngleich die Reaktionsfähigkeit des Aethers gegenüber Körpern, die keine o-Substituenten besitzen, etwas vermindert erscheint.

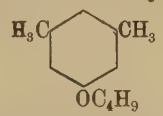
Es ging aus diesen Versuchen also hervor, daß auch bei Besetzung beider o-Stellen Körper von der Konstitution des *sym.* m-Xylenol-methyl-äthers ihre große Reaktionsfähigkeit nicht verlieren.

Bei der Beschreibung der Azoverbindung des a-Naphtolmethyläthers erwähnt K. H. Meyer[1]) auch die große Leichtigkeit, mit der dieser Körper mit Hilfe von Eisessig und Natriumnitrit eine Nitroso-Verbindung liefert. Sein auf diese und andere Tatsachen gegründeter Ausspruch „daß die Alkyläther der Phenole fast die gleiche Reaktionsfähigkeit wie die Phenole selbst zeigen", geht indessen doch zu weit. Es war mir z. B. nicht möglich, unter den im übrigen gleichen Bedingungen aus dem *sym.*-m-Xylenol-methyl-äther eine Nitrosoverbindung in quantitativ nachweisbarer Menge darzustellen. Das freie Xylenol jedoch läßt sich ohne Schwierigkeit nitrosieren[2]). Auch in der Kuppelungsfähigkeit freier Phenole und der Aether von Phenolen sind z. T. starke Unterschiede vorhanden.

Um festzustellen, ob die Größe des am Sauerstoff befindlichen, der Einwirkung des Diazo-Salzes nicht ausgesetzten, Aether-Restes von Einfluß sei auf die Reaktionsfähigkeit der p-Stelle, brachte ich den Isopropyl-Aether des *sym.*m-Xylenols



in der üblichen Art der Lösung und der Konzentration mit Azophorrot zusammen, worauf glatte Kuppelung erfolgte. Der Aether war durch Einwirkung von Isopropylbromid auf das Natriumsalz des *sym.*m-Xylenols in absolut alkoholischer Lösung dargestellt worden. Bei dem *tert.*-Butyläther des *sym.*m-Xylenols



konnte ich infolge der geringen Ausbeute bei der Darstellung des genannten Aethers, die auf ähnliche Weise wie bei dem Isopropyläther erfolgte, die Kuppelungsfähigkeit nur qualitativ feststellen.

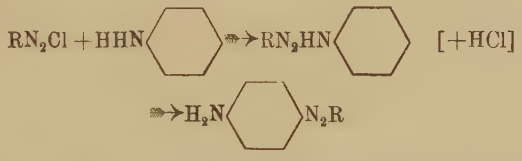
1) A. **398**, 74 ff.

2) A. Steinich, Dissertation, Greifswald 1914.

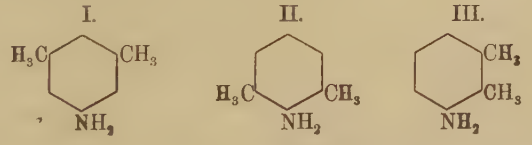
Soweit sich aus diesen vereinzelten Versuchen ein Schluß ziehen läßt, ist somit die Natur des an der Kuppelung nicht direkt beteiligten Aether-Restes ohne Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit des Aethers.

Begünstigend auf die Kuppelungsfähigkeit der Phenoläther wirken also ausschließlich die m-Substituenten, soweit es sich um Alkyle oder schwach negative Reste handelt, während sich o- Substituenten und das am Sauerstoff befindliche Radikal als bedeutungslos für die Reaktionsfähigkeit erweisen.

Entsprechend den Phenolen pflegen bekanntlich auch aromatische Amine unter Bildung von Farbstoffen mit Diazosalzen zu reagieren, jedoch in der Weise, daß der Azo-Rest zunächst in die Aminogruppe eingreift und erst beim Kochen mit salzsaurem Amin in den Kern wandert.



Nun hat Mehner[1]) nachgewiesen, daß gewisse im Kern substituierte Amine neben Diazoamino-Verbindungen direkt p-Amino-azo-Körper liefern. Es war deshalb der Gedanke naheliegend, daß die Substituenten je nach Zahl und Stellung einen bestimmten Einfluß auf das prozentuale Verhältnis von Amino-azo-zu Diazoamino-Verbindung haben könnten. Ich untersuchte unter diesem Gesichtspunkt die folgenden drei Xylidine: *sym.*m-Xylidin (I), *vic.*m-Xylidin (II), *vic.*o-Xylidin (III),



indem ich sie nach dem Vorgehen Mehners in salzsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumbikarbonat mit molekularen Mengen von Diazoniumchlorid zur Kuppelung brachte. Die Reaktion selbst verlief auch bei allen 3 Körpern sehr glatt und in guter

1) J. pr. **65**, 412.
C. **1902**, II, 35.

Ausbeute; jedoch entstanden in allen Fällen, ohne wesentlichen Unterschied der prozentualen Verhältnisse, Diazoamino- und Aminoazo-verbindungen nebeneinander. Die Trennung und Reinigung der beiden Isomeren, die sich stets ölig abschieden, erwies sich dabei jedoch als recht schwierig und ließ sich nicht ohne Verluste durchführen, so daß eine genaue quantitative Untersuchung nicht möglich war. Immerhin ließen die ausgeführten Versuche erkennen, daß ein ähnlicher, scharf ausgesprochener, Einfluß m-ständiger Alkyle wie bei der Kuppelung der Phenole und namentlich der Phenol-Aether in diesem Falle dem Anschein nach nicht besteht.

Da somit ein Anlaß zu weiterer Ausdehnung dieser Versuche nicht gegeben war, wurden sie abgebrochen.

Experimenteller Teil.

Allgemeine Bemerkungen.

Den ausführlichen experimentellen Angaben seien einige allgemeine Bemerkungen über die Darstellung der Azo- und Disazoverbindungen von Phenolen und Phenoläthern vorausgeschickt, wie sie in der vorliegenden Arbeit zur Ausführung gelangten. Als Kuppelungskomponente wurde bei den Arbeiten mit freien Phenolen eine normale Lösung von Benzol-diazoniumchlorid benützt. Diese wurde hergestellt durch Zusammengeben von genau molekularen Mengen einer norm. Natriumnitrit-Lösung und einer Lösung von 1 Mol Anilin + $2^1/_2$ Mol. Salzsäure in etwa 500 ccm Wasser, die dann zum Liter aufgefüllt wurden. Die Diazotierungsflüssigkeit wurde unmittelbar vor dem jedesmaligen Gebrauch frisch dargestellt, indem man die entsprechende Anzahl Kubikzentimeter der Normal-Lösungen aus Büretten unter Eiskühlung zusammenfließen ließ. Die so erhaltene Lösung des Diazonium-Salzes wurde allmählich und unter dauerndem Schütteln und Kühlen mit Eis zu der alkalischen Lösung des Phenols gegeben. Letztere wurde erhalten, indem man 1 g Phenol in einer Auflösung von 1 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser aufnahm. Die Abscheidung der Kuppelungsprodukte erfolgte meist sofort. Jedoch überließ man das Reaktionsgemisch vor der Aufarbeitung gewöhnlich 2—3 Tage sich selbst.

Die Monoazo-Körper waren meist alkalilöslich, sodaß 1—3 maliges Digerieren des abgeschiedenen Niederschlages mit 1—2 %iger Natronlauge genügte, um das Disazoprodukt fast rein von Monoazo-Verbindungen zu erhalten. Letztere wurden aus den alkalischen Filtraten durch vorsichtiges Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und einigen Tropfen schwacher Salzsäure oder durch Einleiten von Kohlendioxyd abgeschieden. Erfolgte die Abscheidung der Azoverbindungen zunächst unter Schmierenbildung, so wurde vor dem Filtrieren das ganze Reaktionsgemisch mit verdünnter Essigsäure übersäuert und durchgeschüttelt und danach erst die Trennung von Mono- und Disazoverbindung mit Hilfe von verdünntem Alkali bewerkstelligt.

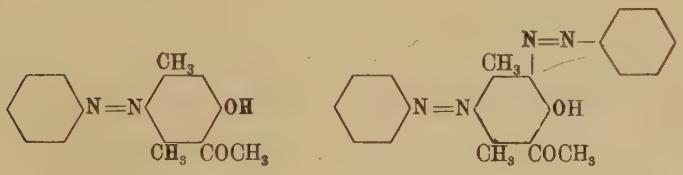
Zur Darstellung der Azoverbindungen von Phenoläthern wurde als Kuppelungskomponente ausschließlich das p-Nitro-Derivat des Benzol-diazoniumchlorids benutzt, wie es im Azophorrot enthalten ist. 600 g desselben entsprechen einem Mol p-Nitroanilin. Die Reaktion wurde in essigsaurer Lösung ausgeführt, indem zu dem in Eisessig gelösten Phenoläther die äquivalente Menge Azophorrot, die in der gleichen Menge Wasser, unter Zusatz von 1 Mol kristallisiertem Natriumacetat, aufgeschlämmt war, unter Kühlung zugefügt wurde. Meist benutzte man $^1/_{40}$ Mol des betreffenden Aethers, das in 60 ccm Eisessig aufgenommen wurde; entsprechend wurden 15 g Azophorrot in 60 ccm Wasser zugegeben. Auch hier setzte die Abscheidung meist sogleich ein, schritt jedoch, im Vergleich zu den in alkalischer Lösung ausgeführten Versuchen mit freien Phenolen, langsamer vorwärts. Die Niederschläge wurden nach mehrtägigem Stehen abgesaugt und mit 50%iger Essigsäure, schließlich mit Wasser, ausgewaschen.

Bei der Kuppelung der Xylidine schieden sich die Reaktionsprodukte meist in weichem Zustand ab. Die Gesamtausbeute an Kuppelungsprodukt näherte sich in allen Fällen der Theorie. Jedoch war die quantitative Trennung der isomeren Aminoazo- und Diazoamino-Verbindungen durch die Natur der Substanzen zu sehr erschwert, als daß die Ausbeute am reinen Körpern *genau* den tatsächlich entstanden relativen Mengen entsprochen hätten.

I. Azoderivate von Phenolen.

o-Aceto-*sym*.m-xylenol.[1])

p-Benzolazo-o-aceto-*sym*.m-xylenol und o-p-Disbenzolazo-o-aceto-*sym*.m-xylenol.



1 g o-Aceto-*sym*.m-xylenol löste man in 100 ccm 1%iger Natronlauge und gab unter Kühlung und Umschütteln allmählich die berechnete Menge (= 12,2 ccm.) der Diazo-Lösung hinzu. Die Reaktionsflüssigkeit, in der sich ein roter Niederschlag abgeschieden hatte, wurde nach 1½ Tagen mit Essigsäure angesäuert, worauf man Diazoverbindung und Monoazokörper durch Behandeln mit 2%iger Natronlauge trennte. Man erhielt auf diese Weise 0,95 g Monoazoverbindung neben 0,34 g Disazokörper.

Erstere bildet stumpf-rote verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 92—96°, die sich, abgesehen von kaltem Benzin und Petroläther, in den üblichen Lösungsmitteln leicht aufnehmen lassen.

0,1519 g Substanz gaben 14 ccm N (19°, 742 mm).

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N 10,45	N 10,52

Die Disazoverbindung scheidet sich aus viel heißem Alkohol beim Erkalten in glänzenden braunen Nadeln ab, die bei 169—170° schmelzen und sich im warmem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in den übrigen Lösungsmitteln jedoch schwieriger lösen.

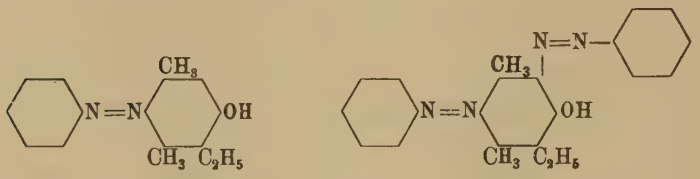
0,1538 g Substanz gaben 19,4 ccm N (751 mm, 14°)

Berechnet für $C_{22}H_{20}N_4O_2$	Gefunden:
N 15,05	N 14,83

1) Darstellung s. zweiten Teil der Arbeit.

o-Aethyl-*sym*.m-xylenol. 2) (Darstellung vergl. S. 39.)

p-Benzolazo-o-äthyl-*sym*.m-xylenol und o-p-Dis-benzolazo-o-äthyl-*sym*.m-xylenol.



3 g o-Aethyl-*sym*.-m-xylenol wurden in 300 ccm einer einprozentigen Natronlauge aufgenommen und unter den üblichen Versuchsbedingungen mit 40 ccm (= 1 Molg.) der norm. Diazolösung versetzt. Der nach $1^1/_2$ Tagen abgeschiedene Niederschlag neigte zum Verschmieren und wurde daher zunächst mit verdünnter Essigsäure behandelt. Zu der sauren Suspension der Azo-Körper gab man dann verdünnte Natronlauge im Ueberschuß und trennte Mono- und Disazokörper durch Filtration. Die Disazoverbindung wurde noch einige Male mit 1—2%igem Alkali ausgezogen, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich-rot gefärbt war; dann wurde die zurückbleibende Menge auf dem Wasserbad getrocknet und aus viel Alkohol umkristallisiert. Die braunen goldglänzenden Nadeln schmelzen bei 148° und lösen sich leicht in warmem Eisessig, schwieriger werden sie von demselben Lösungsmittel in der Kälte und von heißem Alkohol aufgenommen; in allen andern Lösungsmedien ist der Disazokörper schwer löslich. Daß 2 Azoreste in den Kern eingetreten waren, ging aus der Analyse hervor.

0,2328 g Substanz gaben 31,4 ccm N (14° 751 mm)

Berechnet für $C_{22}H_{22}ON_4$	Gefunden
N 15,64	N 15,85

Beim Ansäuern des alkalischen Filtrates mit verdünnter Essigsäure, zum Schluß mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, schied sich der Monoazokörper nach einiger Zeit feinkristallinisch ab.

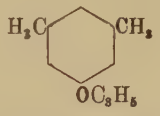
Aus Petroläther kristallisiert er prächtig in purpurfarbenen Nadeln vom Schmelzpunkt 121,5°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich, ebenso in verdünnten Alkalien. Analyse:

0,1827 g Substanz gaben 17,4 ccm N (15°, 752 mm).

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O$	Gefunden
N 11,02	N 11,18

Das Mengenverhältnis, in dem die beiden Körper bei diesem Versuche entstanden waren, war 1 g des Monoazokörpers gegenüber 2,6 g Disazoverbindung, jedoch ist diesen Zahlen nicht allzuviel Wert beizulegen, da die absoluten Mengen der angewandten Substanzen nicht ohne Bedeutung zu sein scheinen. Es wurde deshalb der Versuch unter im übrigen gleichen Verhältnissen mit 1 g des o-Aethyl-*sym.*m-xylenols wiederholt, wobei sich folgende Werte ergaben: 0,39 g Monoazo- und 0,7 g Disazoverbindung.

sym.-m-Xylenol-allyläther



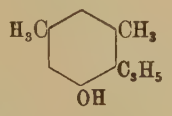
25 g Xylenol, 25 g frisch destilliertes Allylbromid und 28 g vorher geglühtes Kaliumcarbonat in 30 g Aceton wurden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad etwa 14 Stunden gekocht, bis eine mit Petroläther und Natronlauge durchgeschüttelte Probe beim Ansäuern nur eine geringe Trübung ergab. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Petroläther durchgeschüttelt, die wässrige Flüssigkeit getrennt und die petrolätherische solange mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, bis wiederum eine angesäuerte Probe keine Trübung mehr zeigte. Dann ließ man die petrolätherische Lösung zum Trocknen über geglühtem Kaliumkarbonat stehen, dunstete nach einiger Zeit den Petroläther ab und destillierte den Rückstand im Vakuum. Der gebildete Allyläther geht bei 11 mm Druck und 109° über (Oelbad: 135°). Ausbeute nach der oben angegebenen Zeit: wenig über 30% der Theorie.

Um auf schnellere Art zum Ziele zu gelangen, wurde die Darstellung des Allyläthers noch folgendermaßen bewerkstelligt: 4,7 g Natrium (=1 Atomg) löste man in 56 ccm absolutem Alkohol, gab 25 g *sym.*m-Xylenol, ebenfalls in absolut alkoholischer Auflösung hinzu, versetzte das Ganze mit Alkohol, bis sich das gebildete Natriumsalz des Xylenols gelöst hatte und fügte schließlich 26,2 g Allylbromid (= 1,2 Molg.) hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde solange auf dem Wasserbade digeriert, bis die Flüssigkeit neutral reagierte, was nach etwa 8 Stunden der Fall war. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser und Aether aufgenommen und der ätherischen Lösung etwa noch vorhandenes freies Xylenol durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen. Im übrigen wurde das Reaktionsprodukt wie bei dem vorherigen Versuch aufgearbeitet. Ausbeute: etwa 23 g. Analyse:

0,1087 g Substanz gaben 0,3250 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O$	Gefunden:
C 81,48	C 81,54
H 8,64	H 8,97

o-Allyl-*sym*-m-xylenol.



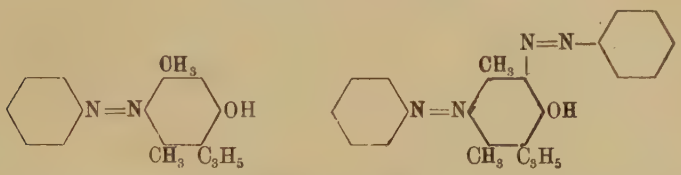
20 g Xylenol-allyl-äther wurden in einem Erlenmeyer-Kolben mit angeschmolzenem Steigrohr etwa 9 Stunden zum lebhaften Sieden erhitzt. Die Substanz färbte sich hierbei gelb und nahm einen stechenden, an Zwiebel erinnernden, Geruch an. Nach dem Erkalten wurde sie in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit verdünntem Alkali behandelt, bis eine Probe beim Ansäuern keine Fällung mehr zeigte. Aus der alkalischen Flüssigkeit gewann man das Allylxylenol durch Uebersäuern mit verdünnter Salz- oder Essigsäure. Es schied sich zunächst ölig ab und wurde im Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und dem Abdunsten des Aethers ließ sich das Allyl-Xylenol unter 17 mm Druck bei 135—136° übertreiben. In der Kälte erstarrte es und kristallisierte aus niedrig

siedendem Petroläther in feinen weißen Nadeln, die bei 51,5° schmelzen. In den meisten organischen Lösungsmitteln sowie in verdünnten Alkalien ist es leicht löslich, mit Eisenchlorid bildet es keine gefärbte Bildung. Analyse:[1])

0,1255 g Substanz gaben 0,3747 g CO_2 und 0,0938 g H_2O.*

Berechnet für $C_{11}H_{14}O$	Gefunden
C 81,48, H 8,64	C 81,43, H 8,36

p-Benzol-azo-o-allyl-*sym.* m-xylenol und o-p-Disbenzol-azo-o-allyl-*sym.* m-xylenol.



1 g o-Allyl-*sym.* m-xylenol wurde in 100 ccm einer 1%igen Natronlauge gelöst und in der Kälte mit der molekularen Menge der Diazo-Lösung (= 12,4 ccm) zur Kuppelung gebracht, unter den im Anfang dieses Teiles angegebenen Versuchsbedingungen. Die Reaktion setzte auch hier sofort ein. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in derselben Weise wie sie bei den Kuppelungsprodukten des o-Aethyl-*sym.* m-xylenols beschrieben wurde. Nur ließ sich der Monoazo-Körper in diesem Fall aus der alkalischen Flüssigkeit vorteilhafter durch Einleiten von Kohlensäure abscheiden. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Körper waren die gleichen wie bei der Mono- und Disazoverbindung des o-Aethyl-*sym.*m- xylenols. Aus Alkohol schied sich der Disazokörper in braunen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133° ab. Ausbeute: 0,81 g. Analyse:

0,1364 g Substanz gaben 17,4 ccm N (17,° 751 mm).

Berechnet für $C_{33}H_{32}N_4O$	Gefunden
N 15,14	N 14,84

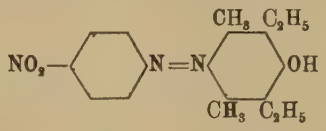
1) Da ich infolge der politischen Ereignisse mich zum schleunigen Abschluß meiner Versuche veranlaßt sah, war es mir nicht möglich die analytischen Arbeiten sämtlich selbst zu erledigen. Die mit * bezeichneten Analysen wurden im Institut des Herrn Dr. Ludwig Möser-Giessen angefertigt.

Die Monazo-Verbindung kristallisiert aus Petroläther in derben roten Nadeln, die in Rosetten angeordnet erscheinen und bei 95—96° schmelzen. Ausbeute: 0,44 g.

0,1393 g Substanz gaben 12,4 ccm N (13°, 749 mm).*

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O$	Gefunden
N 10,53	N 10,47

p-Nitro-benzolazo-o-o-diäthyl-*sym.*m-xylenol.



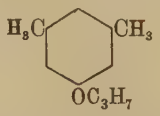
0,9 g o-Diäthyl-*sym.* m-xylenol (Darstellung siehe Seite 35) löste man in 20, 3 ccm Eisessig und gab 5,1 g Azophorrot[1]) und 1,2 g Natriumacetat in 20,3 ccm Wasser dazu. Nach 2—3 Tagen wurde das abgeschiedene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit 50%igem Eisessig und Wasser ausgewaschen und aus Benzin umkristallisiert. Der Körper bildet aus diesem Mittel braune, glänzende Nadeln die bei 168—170° schmelzen und sich in Eisessig, Benzol und Aethylalkohol leicht lösen. Wenig schwerer werden sie von Methylalkohol und warmem Benzin aufgenommen, während sie in kaltem Benzin und Petroläther fast unlöslich sind.

0,1762 g Substanz gaben 20,7 ccm N (20°, 732 mm).

Berechnet für $C_{18}H_{21}O_3N_3$	Gefunden
N 12,84	N 13,19

II. Azo-Derivate von Phenol-Aethern.

*sym.*m-Xylenol-isopropyläther.



0,8 g Natrium wurden in 20 g Isopropylalkohol gelöst und 4,24 g *sym.* m-Xylenol (=1 Molg.) in 10 g Isopropylalkohol hinzugefügt. Das Ganze wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung digeriert, dann in ein Bombenrohr gefüllt und mit 1,5 Molg. (=6,4 g) Isopropylbromid versetzt. Die Bombe

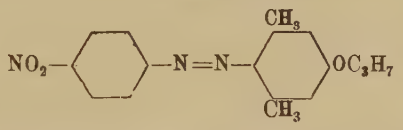
1) Man wählte in diesem Falle die p-Nitro-Verbindung als Kuppelungsreagens, um zu einem späteren Versuch, der sich auf den Methyläther des o-o-Diäthyl-*sym.*m-xylenols bezog, eine möglichst genaue Parallele zu erhalten.

wurde 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen derselben goß man die flüssigen Anteile des Inhalts direkt in einen Destillierkolben und digerierte den festen, aus Bromnatrium bestehenden, Rückstand wiederholt mit Aether. Diese ätherische Lösung schüttelte man vor dem Trocknen mehrfach mit verdünnter Natronlauge durch, um ev. noch vorhandenes *sym.*m-Xylenol zu entfernen. Das Ganze wurde dann zunächst auf dem Wasserbad, danach mit freier Flamme fraktioniert destilliert. Der Siedepunkt des *sym.* m-Xylenol-isopropyläthers lag bei 208—210°. Die Ausbeute betrug 5,5 g (5,7 g theoretisch.) Analyse:

1) 0,1828 g Substanz gaben 0,5323 g CO_2, 0,1621 g H_2O.
2) 0,1793 g Substanz gaben 0, 5311 g CO_2 0,1477 g H_2O.

Berechnet für C 80,49	Berechnet für H 9,76
Gefunden C 1) 79,42	Gefunden H 9,92
„ „ 2) 80,78	„ „ 9,22

p-Nitro-benzolazo-*sym.*mxylenol-sopropyläther.



2 g *sym.*m-Xylenol-isopropyl-äther in 15ccm Eisessig wurden mit 7,32 g (=1 Molg.) Azophorrot und 1,66 g (=1 Mol g.) Natriumacetat, die in 15 ccm. wässriger Lösung enthalten waren, versetzt. Der sich ziemlich langsam abscheidende hellrote Niederschlag wurde nach mehrtägigem Stehen abgesaugt, mit 80 ccm. 4%iger Natronlauge etwa eine Viertelstunde auf der Maschine geschüttelt und wieder filtriert, um so ev. durch Verseifung entstandenes Kuppelungsprodukt des freien Xylenols zu entfernen. Dieses Verfahren wiederholte man bis das alkalische Filtrat fast farblos ablief. Der alkali-unlösliche Rückstand betrug 2 g (statt 3,3 g); der aus dem alkalischen Filtrat durch Ansäuern ausgefällte Niederschlag nach dem Trocknen 0,045 g. Es waren also höchstens 2,7 % des angewandten Aethers verseift worden.

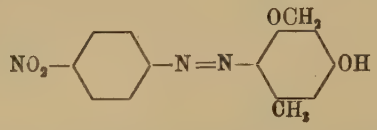
Das Hauptprodukt wurde aus Benzin umkristallisiert und bildete braunviolette, glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 85° die sich leicht in Benzol, Eisessig, warmem Aethyl, Methylalkohol

und Benzin lösten, während sie sich in kaltem Alkohol, Benzin und Petroläther nur schwierig aufnehmen ließen. Analyse:

0,2030 g Substanz gaben 23,2 ccm N (14°, 744 mm)

Berechnet für $C_{17}H_{21}O_3N_3$	Gefunden:
N 13,42	N 13,31

p-Nitro-benzolazo-orcin-mono-methyl-Aether.



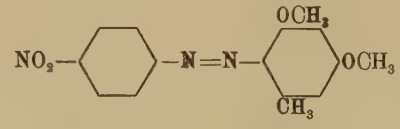
3 g (1 Molg.) des durch Ausfällen aus alkalischer Lösung mit verdünnter Säure und Rektifikation im Vacuum gereinigten Orcin-mono-methyläthers wurden in 60 ccm. Eisessig gelöst und mit 3 g Natriumacetat, sowie 13,1 g Azophorrot (=1 Molg. p-Nitro-benzol-diazoniumchlorid) in 60 ccm Wasser versetzt. Der sofort ausfallende zinnoberrote Niederschlag wurde nach 3tägigem Stehen abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Darauf kristallisierte man ihn einmal aus Alkohol um. Die Ausbeute entsprach der Theorie.

Der Körper wurde schließlich wiederholt aus Eisessig umkristallisiert, woraus er in blauglänzenden, dunkelroten Nadeln sich abschied, und schmolz nach vorhergehendem Erweichen, bei 227°. Benzol und heisser Alkohol lösen die Substanz leicht, kalter Alkohol, Eisessig und Methylalkohol nehmen sie schwieriger auf, während sie in Benzin und Petroläther kaum hineingeht. Analyse:

0,1840 g Substanz gaben 22,9 ccm N (19°, 747 mm).

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_4N_3$	Gefunden
N 14,63	N 14,30

p-Nitro-benzolazo-orcin-dimethyläther.



2 g (=1 Molg.) Orcin-dimethyläther löste man in 60 ccm Eisessig, nachdem der Aether vorher durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge in ätherischer Lösung von etwaigen alkalilöslichen Verunreinigungen (Monomethyläther) befreit worden war

Dazu gab man 3 g Natriumacetat (etwas mehr als die berechnete Menge) in wenig Wasser und versetzte die Lösung mit 8,7 g (=1 Molg.) Azophorrot, das in 60 ccm Wasser aufgeschlämmt war. Es fiel nach wenigen Minuten ein dicker, rotbrauner Niederschlag aus, der nach 2tägigem Stehen in der Kälte abgesaugt und in der üblichen Weise ausgewaschen wurde.

Die Ausbeute war auch hier nahezu theoretisch. Aus Benzin kristallisiert der Körper in seidenglänzenden, rotbraunen Nadeln, die bei 100—101° schmelzen.

Durch mehrfaches Verrühren mit verdünntem Alkali wurde die Substanz von geringen alkali-löslichen Verunreinigungen befreit. Die rote, alkalische Lösung stumpfte man mit verdünnter Essigsäure ab und leitete eine Stunde lang Kohlendioxyd ein, wobei die Farbe der Lösung in ein helles Gelb umschlug, und sich ein gelblich-brauner Niederschlag in Flocken abschied. Derselbe schmolz nach dem Trocknen roh bei 223—226° und stellte wahrscheinlich das Kuppelungsprodukt des Orcin-monomethyläthers dar. Dieses war vermutlich durch den Einfluß der im Azophorrot enthaltenen, hydrolytisch gespaltenen mineralsauren Salze entstanden.

Der p-Nitro-benzol-azo-orcin-dimethyläther gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem p-Nitro-benzolazo-orcin-monomethyläther; doch ist er in warmem Benzin und Petroläther etwas leichter löslich. Analyse:

0,1430 g Substanz gaben 18,1 ccm N (15°, 720 mm).

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_4N_3$	Gefunden
N 13,95	N 14,21

Versuch zur Darstellung des

o-(p-Nitro)-benzolazohydrochinon-dimethyläthers.

2 g (=1 Molg.), des in der üblichen Weise von einfach-methyliertem Hydrochinon, befreiten Hydrochinon-dimethyläthers löste man in 60 ccm Eisessig und versetzte mit 1,9 g (=1 Molg.) Natriumacetat sowie 8,7 g (1 Molg. p-Nitro-benzol-diazoniumchlorid) Azophorrot in 60 ccm. Wasser. Aus der roten Lösung hatte sich nach einigen Tagen ein geringer Niederschlag abgeschieden (0,05 g), der in der bereits beschriebenen Weise aufgearbeitet wurde. Da er in Alkali löslich war, konnte es sich nur um ein

Verseifungsprodukt handeln, das auch in diesem Fall allein durch die Einwirkung der hydrolytisch gespaltenen, mineralsauren Salze des Azophorrots entstanden sein konnte.

Versuch zur Darstellung des p-Nitro-benzolazo-pyrogallol-trimethyläthers.

1/40 Mol Pyrogallol-trimethyläther wurde mit molekularen Mengen Azophorrot und Natriumacetat in 50%iger essigsaurer Lösung angesetzt. Auch nach längerem Stehen schieden sich keine kristallinischen Produkte ab.

Darstellung des *iso*-Pseudocumenol-methyläthers. Bei der Herstellung dieses Körpers wurden im allgemeinen die Vorschriften von Edler[1]) befolgt, doch mag es nicht überflüssig sein, die Operationen im einzelnen zu beschreiben.

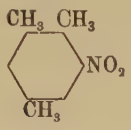
o-Nitro-pseudokumidin.

100 g o-Nitro-aceto-pseudocumid wurden in Mengen von 10 g mit je 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser etwa 3½ Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt, bis eine klare, rotbraune Lösung entstanden war, auf der wenig unverseiftes Ausgangsmaterial als dunkles Harz schwamm. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit 25%igem Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung trocknete man über Chlorcalcium und überließ nach dem Abdestillieren des Aethers den Rückstand im Becherglas der Kristallisation. Es bildeten sich rote Platten.

Die gesammelten harzigen Rückstände wurden noch einmal mit demselben Schwefelsäure-Wassergemisch gekocht und im übrigen in der vorigen Weise weiterverarbeitet. Das Verseifungsgemisch mit Wasserdampf zu behandeln und das Destillat auszuäthern, erwies sich nicht als vorteilhaft, da auf diese Art nur eine sehr geringe Menge des Verseifungsproduktes, allerdings in reinem Zustande gewonnen wurde. Gesamtausbeute 27,5 g. Schmelzpunkt 47° in Uebereinstimmung mit den Angaben Edlers.

1) B. 18, 629. E. Edler Dissertation, Rostock 1885.

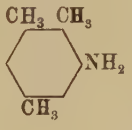
o-Nitro-pseudocumol.



Das erhaltene o-Nitro-pseudocumidin wurde in 100 ccm Alkohol gelöst, die Lösung geteilt, und die eine Hälfte derselben, nach Zusatz von wenig Zinkstaub (zur Verhinderung der Bildung von Phenoläthern) zum Sieden erhitzt, während gleichzeitig etwa eine Stunde lang salpetrige Säure eingeleitet wurde. Es setzte sich dabei unter der dunkelroten Lösung eine helle Schicht ab. Das Reaktionsgemisch wurde danach mit Wasserdampf behandelt, wobei ein gelbbraunes Oel überging, das in Aether aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde das hinterbleibende o-Nitro-pseudocumol im Vacuum rektifiziert (K.P 147—151° bei 26—30 mm Druck). Ausbeute 10 g.

Edler gibt als F.P. 20° an, doch wurde auf die absolute Reindarstellung in diesem Fall verzichtet.

iso-Pseudocumidin.

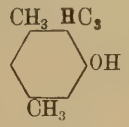


10 g o-Nitro-pseudocumol wurden mit 10,2 g (=3 Molg.) Eisenpulver und überschüssiger 80%iger Essigsäure digeriert. Es trat zunächst eine stürmische Reaktion ein. Darnach erwärmte man noch etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade unter häufigem Zufügen kleinerer Mengen Eisen und hochprozentiger Essigsäure, bis sich beim Ansäuern einer abgegossenen Probe mit verdünnter Schwefelsäure keine Oeltropfen mehr abschieden. Das Reaktionsgemisch wurde dann filtriert, und der Rückstand mehrfach mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die trübe alkoholische Lösung versetzte man mit Salzsäure bis zur Klärung und entfernte den Alkohol durch Destillation. Den Rückstand destillierte man nach Zufügung von Natronlauge, ebenso wie die mit kon-

zentrierter Natronlauge abgesättigte essigsaure Lösung der Hauptmenge des Amins, mit Wasserdampf. Das Destillat wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das abgeschiedene schwefelsaure Salz abgesaugt.

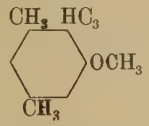
Die Ausbeute an freiem reinem Amin betrug einschließlich der aus den Mutterlaugen gewonnenen Substanz 6,6 g. Der Körper schmilzt entsprechend den Angaben Edlers bei 36°.

iso-Pseudocumenol.



Die Gesamtmenge des bei dem vorigen Versuch erhaltenen *iso*-Pseudocumidins wurde in $2^1/_2$ Mol (=7 ccm) konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit der molekularen Menge (=3,5 g) Natriumnitrit in starker Verdünnung (etwa 3 Ltr. Flüssigkeit) versetzt und dann unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wurde nach Beendigung der Reaktion mit Wasserdampf destilliert, wobei sich das Reaktionsprodukt in Form weißer Nadeln vom Schmelzpunkt 92° im Destillat absetzte[1]).

iso-Pseudo-cumenol-methyläther.

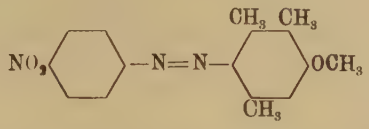


Das gewonnene *iso*-Pseudocumenol löste man in etwa 30 ccm Natronlauge und versetzte nach dem Erkalten die rotbraune Lösung allmählich mit 73,5 g Dimethylsulfat und schüttelte sie auf der Maschine durch. Das entstandene Gemisch wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung von Resten des Dimethylsulfates durch verdünnte Natronlauge befreit und über Chlorcalcium getrocknet.

Der nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand, der *iso*-Pseudocumenol-methyläther, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 213–216°.

1) Edler fand den F. P. der Verbindung um 1° höher.

p-Nitro-benzolazo-*iso*-pseudocumenol-methyläther



1 g (=1 Molg.) *iso*-Pseudocumenol-methyläther wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 4 g (=1 Molg.) Azophorrot, sowie 0,9 g (= 1 Molg.) Natriumacetat in derselben Menge Wasser versetzt. Der enstehende Niederschlag wurde nach 2 Tagen abgesaugt und aus Benzin umkristallisiert.

Der Körper bildet rote, im durchfallenden Lichte gelbe, Blättchen vom Schmelzpunkt 130° und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln beim Erwärmen leicht löslich, während er von kaltem Aethyl- und Methylalkohol sowie Eisessig, besonders aber von kaltem Benzin und Petroläther, schwieriger aufgenommen wird. Analyse:

0,1710 g Substanz gaben 20,9 ccm N (18°, 754 mm).

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_3N_3$	Gefunden
N 14,05	N 14,22

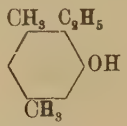
Versuch zur Darstellung des p-Nitrobenzolazo-o-aceto-*sym*. m-xylenol-methyläthers.

1/40 Mol = 4,5 g des o-Aceto-*sym*.m-xylenol-methyläthers[1]) wurden unter den zu Anfang mitgeteilten Versuchsbedingungen mit der molekularen Menge Azophorrot unter Zusatz von Natriumacetat in 50%iger essigsaurer Lösung zusammengegeben. Es erfolgte auch nach mehrtägigem Stehen nur eine geringe Abscheidung roter Schmieren. Das Reaktionsgemisch wurde darauf mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung über, Chlorcalcium getrocknet. Der Rückstand, der nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb, war zunächst ölig, wurde aber nach der Entfernung des noch vorhandenen Eisessigs im Vacuum fest. Er wurde auf Ton getrocknet, mit Petroläther durchgeschüttelt und die Flüssigkeit filtriert. In den Petroläther ging, wie nach Verdunsten desselben festgestellt wurde, nur das unveränderte Ausgangsmaterial hinein. Der sehr geringe schmierige Rückstand auf dem Filter bestand zwar vermutlich aus dem

1) Darstellung desselben: Teil II., S. 54.

Reaktionsprodukt des Methyläthers mit dem Azophorrot, jedoch war es zu wenig, als daß die Weiterverarbeitung gelohnt hätte. Von einer normalen Reaktion nach Art des einfachen *sym.*m-Xylenol-methyläthers konnte hier jedenfalls, im Gegensatz zu dem folgenden Versuch, nicht die Rede sein.

o-Aethyl-*sym.*-m-xylenol.[1])

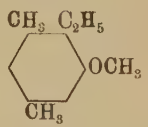


12,5 g o-Aceto-*sym.*m-xylenol wurden in einem Rundkolben mit etwa 50 g amalgamiertem Zink vermengt und 180 g mäßig verdünnte Salzsäure zugefügt. Das Gemisch wurde dann etwa 3 Stunden unter Rückfluß bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung erhitzt, wobei man wiederholt kleine Mengen konzentrierter Salzsäure nachfließen ließ. Man goß dann vom ungelösten Zink ab und unterwarf das Reaktionsgemisch der Wasserdampfdestillation. Es ging ein fester Körper in weißen Nadeln über, die auf Ton getrocknet und aus Petroläther umkristallisiert wurden. Schmelzpunkt 80—81° (75° nach Steinich). Die Ausbeute betrug etwa 4 g.

Bei einem späteren Versuch erhitzte man 6 Stunden auf Siedetemperatur; die Ausbeute betrug in diesem Falle 75% des angewandten Phenols.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, ebenso in verdünntem Alkali.

o-Aethyl-*sym.* m-xylenol-methyläther.



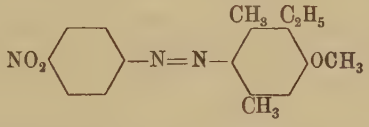
5 g o-Aethyl-*sym.*m-xylenol wurden in alkalischer Lösung auf die übliche Art mit Dimethylsulfat methyliert. Der erhaltene Aether ging bei 110° unter einem Druck von 10 mm über. Analyse:

1) A. Steinich, Dissertation, Greifswald 1914.

0,1798 g Substanz gaben 0,5294 g CO_2, 0,1550 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O$	Gefunden
C 80,49	C 80,31
H 9,76	H 9,65

p-Nitro-benzolazo-o-äthyl-*sym*. m-xylenol-methyl-äther.



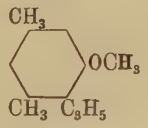
1,26 g o-Aethyl-*sym*.m-xylenol-methyl-äther wurden in 36,6 ccm 50%iger Essigsäure mit den molekularen Mengen von Azophorrot und Natriumacetat (4,6 bz. 1,04 g) zur Kuppelung angesetzt. Der nach $2^1/_2$ Tagen entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute entsprach 50% der Theorie. Das zur weiteren Reaktion stehen gelassene Filtrat zeigte durch erneute Ausscheidung, daß die Kuppelung nach der angegebenen Zeit noch nicht beendet war.

Der Körper kristallisiert aus Benzin in kleinen rostroten Nadeln vom Schmelzpunkt 119°. Seine Löslichkeit nimmt vom Benzol über Eisessig, Aethyl,- Methylalkohol und Benzin zum Petroläther ab. Analyse:

0,1751 g Substanz gaben 19,8 ccm N (16°, 750 mm).

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_3N_3$	Gefunden
N 13,42	N 13,18.

o-Allyl-*sym*. m-xylenol-methyl-äther.

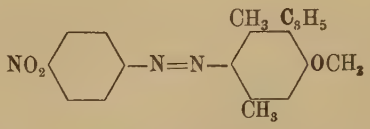


Durch Behandlung des oben beschriebenen o-Allyl-*sym*.-m-xylenols vom Schmelzpunkt 50,5—51° mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung wurde der o-Allyl-*sym*.-m-xylenol-methyl-äther erhalten. Er stellt ein klares Oel dar, das bei 116° und 10 mm Druck siedet. Analyse:

0,1599 g Substanz gaben 0,4782 g CO_2, 0,1319 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O$	Gefunden
C 81,82	C 81,56
H 9,09	H 9,23

p-Nitro-benzolazo-o-alyll-*sym.* m-xylenol-methyläther.



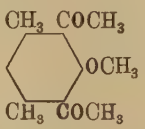
2,2 g (=$^1/_{80}$ Molg.) des bei dem vorigem Versuch erhaltenen Aethers in 30 ccm Eisessig wurden mit den molekularen Mengen Azophorrot und Natriuma cetat (7,5 g, bz. 1,7 g) in 30 ccm Wasser zur Kuppelung angesetzt. Der bald ausfallende rote Niederschlag wurde nach $2^1|_2$ Tagen abgesaugt und mit 50%igem Eisessig und Wasser ausgewaschen. Er war stark von schmierigen Produkten, die mit in das Filtrat übergingen, durchsetzt, sodaß die Ausbeute an festem Produkt nur 24% der Theorie betrug. Doch zeigte sich auch hier ein relativ langsamer Verlauf der Reaktion, da sich im Filtrat noch nach längerem Stehen neue Mengen des Kuppelungsproduktes ausschieden.

Der Körper kristallisiert aus Benzin in glanzlosen, aus Methylalkohol in bläulich glänzenden, braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 94—94,5°, die in ihrem Lösungsbestreben sich kaum von den letztbeschriebenen Azo-Körpern unterscheiden. Analyse:

0,1863 g Substanz gaben 20,7 ccm N (13° 751 mm).

Berechnet für $C_{18}H_{19}N_3O_3$	Gefunden
N 12,92	N 13,41

o-o-Diaceto-*sym.* m-xylenol-methyl-äther.



Der durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das o-o-Diaceto-*sym.*m-xylenol[1]) erhaltene Aether stellte einen festen Körper dar, der nach dem Trocknen an der Luft aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert wurde.

Aus diesem Mittel kristallisiert er in weißen, glänzenden Schuppen, während er aus reinem Methylalkohol sich in durchsichtigen, prismatischen Kristallen abscheidet.. Der Schmelz-

1) Darstellung desselben im II. Teil.

punkt liegt bei 71—72°. Der Körper löst sich ziemlich leicht in in Aethyl-und Methylalkohol, Eisessig und Benzol, ein wenig schwieriger nur in Benzin und Petroläther. Analyse:

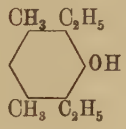
0,1282 g Substanz gaben 0,3348 g CO_2, 0,0870 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_3$	Gefunden
C 70,91	C 71,22
H 7,27%	H 7,59

Versuch zur Darstellung des p-Nitrobenzolazo-o-o-diaceto-*sym*.m-xylenol-methyläthers.

2,75 g (=$^1/_{80}$ Molg.) des bei dem letzten Versuch gewonnenen Aethers wurden unter den üblichen Versuchsbedingungen in verdünnter essigsaurer Lösung mit 7,5 g Azophorrot und 1,7 g Natriumacetat zusammengegeben. Nach einigen Stunden schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der jedoch aus den anorganischen Bestandteilen des Azophorrots und etwas unverändertem Aether bestand. Die durch Filtration davon getrennte Lösung wurde nach Zugabe von noch etwas Eisessig einige Tage stehen gelassen, ohne daß sich ein Kuppelungsprodukt während dieser Zeit abschied.

o-o-Diaethyl-*sym*.m-xylenol.



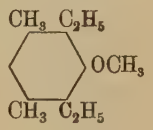
33 g o-o'-Diaceto-*sym*.m-xylenol erhitzte man mit 50 g amalgamiertem Zink und 200 ccm mäßig verdünnter Salzsäure $1^1/_2$ Tage zum lebhaften Sieden. Während dieser Zeit gab man häufig konzentrierte Salzsäure in kleineren Portionen durch den Kühler hinzu und ersetzte einmal das verbrauchte Zinkamalgam. Nach Ablauf der angegebenen Zeit goß man heiß vom ungelösten Zink ab und reinigte das beim Erkalten sich auf der Flüssigkeit fest abscheidende Reduktionsprodukt durch Wasserdampfdestillation, darauf durch Umlösen aus niedrig siedendem Petroläther. Ausbeute 55—60% des angewandten Diketons. Der Körper bildet aus Petroläther feine weiße Nadeln, die bei 88° schmelzen und in den meisten Lösungsmedien leicht löslich sind.

Analyse:

0,0993 g Substanz gaben 0,2958 g CO_2, 0,0907 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O$	Gefunden
C 80,90	C 81,24.
H 10,11	H 10,22.

o-o-Diäthyl-*sym.*m-xylenol-methyl-äther.

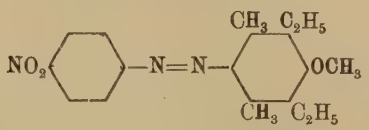


10 g o-o-Diäthyl-*sym.*-m-xylenol verätherte man in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat. Um das Diäthylxylenol leichter in Lösung zu erhalten, fügte man anfangs einige Kubikcentimeter Alkohol hinzu. Der erhaltene o-o-Diäthyl-*sym.*m-xylenol-methyläther bildet ein gelblich-grünes Oel, das bei 116—119° unter einem Druck von 10 mm siedet.

0,1008 g Substanz gaben 0,3012 g CO_2, 0,0954 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{20}O$	Gefunden
C 81,25	H 81,49
H 10,42	H 10,59

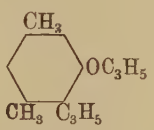
p-Nitro-benzolazo-o-o-diäthyl-*sym.*m-xylenol-methyläther.



4,8 g (=1|40 Molg.) o-o-Diäthyl-*sym.*m-xylenol-methyläther löste man in etwa 120 ccm Eisessig und fügte 15 g Azophorrot und 3,4 g Natriumacetat in 60 ccm filtrierter wässriger Lösung hinzu. Es erfolgte sofort eine gelblich braune Abscheidung, deren Farbe bald in ein dunkles Rot überging. Man fügte noch etwas Eisessig hinzu, um einer Wiederausscheidung des Aethers entgegen zuwirken. Nach 4—5 Tagen nahm man das Reaktionsgemisch, in dem sich weiche, dunkle Kuppelungsprodukte hervorhoben, in Aether auf, nachdem man vorher mit Wasser verdünnt hatte, und behandelte die ätherische Flüssigkeit zur Entfernung des beigemengten Eisessigs erschöpfend mit Soda-Lösung.

Nach dem Trocknen und Eindunsten der ätherischen Flüssigkeit hinterblieb ein dunkelrotes Oel, das großenteils aus unverändertem Ausgangskörper bestand. Derselbe wurde durch Wasserdampf entfernt. Der Rückstand im Kolben erhärtete zwar, doch ließ er sich durch Umkristallisieren, sowie durch wiederholtes Ausfällen aus benzolischer Lösung mit Petroläther, nicht von verharzten Anteilen des Kuppelungsproduktes befreien. Wenn auch infolge der Knappheit der Zeit von einer Analyse des unreinen Körpers abgesehen werden mußte, war doch der Schluß berechtigt, daß der Aether mit Azophorrot ein Kuppelungsprodukt ergeben hatte. Allerdings wird die Reaktion abgesehen von strukturchemischen Gründen, durch den Umstand erschwert, daß die Löslichkeit des o-o-Diäthyl-*sym.*m-xylenol-methyläthers in Eisessig durch geringe Beimengungen wässriger Salzlösungen stark herabgesetzt wird.

o-Allyl-*sym.*m-xylenol-allyläther.



21 g o-Allyl-*sym.*m-xylenol in 50 ccm absolutem Alkohol wurden mit einer Lösung von 2,98 g (=1 Molg.) Natrium in 90 ccm absolutem Alkohol kurze Zeit in der Wärme digeriert. Dann versetzte man das Reaktionsgemisch mit 17 g (= etwas mehr als 1 Molg.) Allyl-bromid und erwärmte bis zur neutralen Reaktion der Flüssigkeit unter Rückfluß auf dem Wasserbad (7—8 Stunden). Der Alkohol wurde dann durch Destillation entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und in Aether aufgenommen.

Das nach dem Trocknen und Eindunsten der ätherischen Lösung hinterbleibende Oel siedete bei 118—119° unter einem Druck von 9 mm; ein Teil, etwa 60—70% des im Vacuum rectifizierten Oeles ging nach schnellem Ansteigen des Thermometers bei 134—150° über. Er zeigte einen unangenehm stechenden Geruch und stellte vermutlich bereits das Umlagerungsprodukt des Allyläthers dar.

o-o-Diallyl-*sym.*m-xylenol.

Die Umlagerung des o-Allyl-*sym.*m-xylenol-allyläthers ließ sich durch längeres Erhitzen auf Siedetemperatur bei gewöhnlichem Druck nicht bewirken, da auf diese Weise eine Verharzung des Körpers veranlaßt wurde.

Anhang.

Versuch zur Darstellung einer Nitroso-Verbindung-des *sym.* m-xylenol-methyläthers.[1])

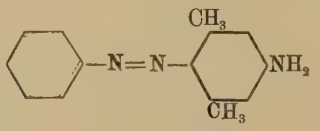
1 g *sym.*m-Xylenol-methyl-äther wurde in 5 ccm Eisessig gelöst, 0,6 g Natriumnitrit (=1,1 Molg.) in 3 ccm Wasser dazu gegeben, wobei eine dunkelgrüne Färbung auftrat, und dann ein Tropfen konzentrierter Salzsäure zugefügt. Die Lösung trübte sich und die Färbung ging in ein Braun über. Darauf wurde derselbe Versuch mit 10 g *sym.*m-Xylenol-methyläther angesetzt und das Reaktionsgemisch nach 14 tägigem Stehen in $^3/_4$ l Wasser gegossen. Es entstand dabei eine gelblich braune Emulsion, die mit Aether aufgenommen wurde. Auf dem Aether schwamm in geringer Menge (etwa 0,1 g) ein heller organischer Rückstand, der sich jedoch als frei von Stickstoff erwies.

Der ätherische Auszug wurde über Chlorcalcium getrocknet, und der nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand auf das Vorhandensein von Stickstoff untersucht. Er bestand jedoch nur aus Eisessig und unverändertem *sym.*m-Xylenol-methyläther neben ganz geringen Mengen teeriger Produkte.

III.

Azoderivate von Aminen.

p-Benzol-azo-*sym.*m-Xylidin.



3 g *sym.*m-Xylidin wurden mit 7 ccm (=1 Molg.) der auf das Dreifache mit Wasser verdünnten konzentrierten Salzsäure zu 50 ccm (=1 Molg.) einer normalen Diazonium-Salz-Lösung gegeben. Dazu fügte man unter Rühren und Eiskühlung 8,32 g

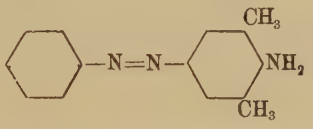
1) K. H. Meyer und Lenhardt, A. **398**, 79 ff. (1913).

(=4 Molg.) wasserfreies, reines Natriumbikarbonat. Aus dem roten Reaktionsgemisch schieden sich dunkle Schmieren ab, die nach mehrtägigem Stehen erhärteten und sich absaugen ließen. Das Filtrat war hellgelb gefärbt. Der feste Rückstand wurde in Aether gelöst, und die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine dickflüssige, dunkelrote Masse, die durch Verreiben mit Petroläther körnig wurde. Durch Aufstreichen auf Ton und wiederholtes Befeuchten mit Benzin wurde der Körper von der Hauptmenge der Verunreinigungen (beigemengte Diazo-amido-Verbindung) befreit und schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus Benzin, woraus es sich in dünnen, roten, glasglänzenden Nadeln abschied, bei 67,5°. Die Gesamtausbeute an Kuppelungsprodukt näherte sich in diesem wie in den folgenden Fällen der Theorie. Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Benzin und Petroläther, leicht löslich. Analyse:

0,1629 g Substanz gaben 26,7 ccm N (15°, 737 mm).

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$	Gefunden:
N 18,67	N 18,89

p-Benzolazo-*vic.* m-xylidin.



3 g *vic.*m-Xylidin wurden in denselben Mengenverhältnissen, wie bei dem vorigen Versuch, in mäßig verdünnter salzsaurer Lösung mit der berechneten Menge Diazo-Flüssigkeit unter Zusatz von 4 Mol Natriumbikarbonat zur Kuppelung angesetzt. Es bildete sich zunächst eine trübe, gelbe Flüssigkeit, auf der sich eine dünne, dunkelrote Schicht als Schmiere abschied, welche auch nach mehrtägigem Stehen nicht erhärtete. Das Reaktionsgemisch wurde nach 3 Tagen ausgeäthert, und in die über Chlorcalcium getrocknete und filtrierte Flüssigkeit eine halbe Stunde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Es schied sich dadurch eine halbfeste Masse aus, die am nächsten Tag fest geworden war und abgesaugt werden konnte. Im Aether befand sich noch

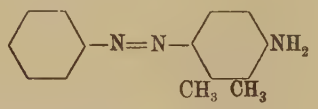
ein Teil des Reaktionsproduktes, der bei weiterem Zusatz von Aether und beim Verdunsten desselben sich als dunkles Oel absetzte. Es handelte sich hier um die Diazoamino-Verbindung, deren salzsaures Salz sehr unbeständig ist. Die abgesaugte feste Masse wurde mit etwa 50 ccm verdünnter und 15 ccm konzentrierter Salzsäure aufgekocht und nach dem Erkalten filtriert. In dem dunkelroten Filtrat war starker Phenolgeruch zu bemerken, wie er durch die Zersetzung der Diazoamino-Verbindung bedingt war. Das Aufkochen mit Salzsäure wurde so lange wiederholt, als sich noch Stickstoff dabei entwickelte. Nach dem Trocknen des salzsauren Aminoazo-*vic.*m-xylidins ließ sich aus seinem Gewicht (2,1 g) berechnen, daß sich etwa 32% Aminoazoverbindung bei der Reaktion gebildet hatten.

Das dunkelblaue salzsaure Salz des Aminoazo-*vic.*m-xylidin wurde gepulvert, in Aether suspendiert und mit 10%igem Ammoniak durchgeschüttelt. Die von der wässrig-ammoniakalischen Flüssigkeit getrennte ätherische Lösung trocknete man über Chlorcalcium und ließ sie eindunsten. Der feste Rückstand wurde aus Benzin umkristallisiert und bildete flache, schmale, braune Nadeln mit bläulichem Glanz, die zu Bündeln vereinigt waren. Die Substanz schmilzt bei 99—100°. Sie löst sich leicht in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig, Benzol und warmem Benzin, dagegen schwieriger in kaltem Benzin und Petroläther. Analyse:

0,0977 g Substanz gaben 15,3 ccm N (15°, 750 mm).

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$	Gefunden
N 18,67.	N 18,32.

p-Benzolazo-*vic.*o-xylidin.



3 g o-Xylidin-1.2.3 wurden in 14 ccm einer auf das 6 fache verdünnten, konzentrierten Salzsäure zu der berechneten Menge (=50 ccm) einer norm. Diazolösung unter Rühren und Eiskühlung gegeben, worauf man in das Gemisch 4 Mol = (8,32 g) Natriumbikarbonat eintrug. Es schieden sich sofort dunkelrote Schmieren auf der trüben orangefarbenen Flüssigkeit ab, die auch nach mehreren Tagen nicht fest wurden. Das Reaktionsgemisch wur-

de dann mit Aether behandelt und in die über Chlorcalcium getrocknete und filtrierte Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wurde nach kurzem Stehen abgesaugt und zur Zerstörung der Diazoamido-Verbindung in derselben Weise wie oben mit mäßig verdünnter Salzzäure aufgekocht. Der zurückbleibende körnigkristallinische Körper ballte sich beim Uebergießen mit 10%igem Ammoniak zu einer zähen hellen Masse zusammen, aus der sich nur schlecht ein kristallinisches Produkt durch Verreiben mit Petroläther und Umlösen aus heißem Benzin herausarbeiten ließ. Nach dem Verdunsten des Benzins hinterblieb ein fester ziegelroter Rückstand, der aus Benzin in derben rubinroten, strahlig angeordneten Prismen vom Schmelzpunkt 95,5—96° kristallisiert.

Der Körper ist mit Ausnahme von kaltem Benzin und Petroläther in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Analyse:

0,2146 g Substanz gaben 39,4 ccm N (18°, 746 mm).

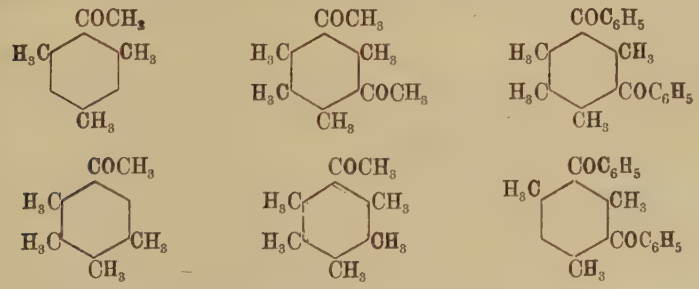
Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$	Gefunden
N 18,67	N 18,72

II.

Aceto-Derivate.

Theoretischer Teil.

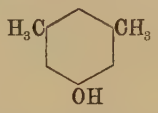
Hantzsch und Vikt. Meyer[1]) haben durch ihre systematischen Versuche festgestellt, daß Duryl- und Mesityl-Ketone, in denen sich also der Säurerest zwischen zwei Methyl-Gruppen befindet, unter gewöhnlichen Bedingungen keine Oxime zu bilden vermögen. Beispiele dafür bilden die Ketone:



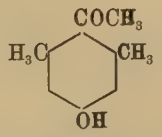
1). B. **23**, 2772 (1890); **21**, 3493 (1888).

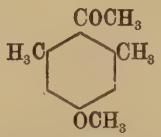
Wie aus diesen Formeln hervorgeht, verhindert der Einfluß benachbarter Alkyle die Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe. Eine Erklärung dieser Erscheinung ließ sich nur auf die Raumerfüllung der Alkylgruppen begründen, indem zufolge der Zusammendrängung mehrerer Atomkomplexe kein Platz für den Eintritt eines Oxim- oder Semicarbazon-Restes vorhanden ist. Neuerdings schien diese sterische Begründung für das Verhalten der Ketone erschüttert zu werden.

Bei einer Untersuchung über das *sym.*m-Xylenol



die A. Steinich[1]) auf Veranlassung von K. v. Auwers im Greifswalder chemischen Institut ausführte, stellte er u. a. auch die Aceto-Derivate dieses Phenoles und seines Methyläthers dar. Die Körper, die ihrer Bildungsweise nach als p-Derivate von den Formeln





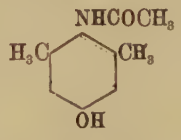
aufgefaßt wurden, reagierten wider Erwarten leicht mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Lauge; desgleichen lieferten sie Semicarbazone. Diese Tatsache mußte als sehr auffallend erscheinen; denn daß, auch bei Zusatz von überschüssiger Natronlauge, beispielsweise das Methyl-Mesityl-Keton sich den genannten Reagentien auf Keto-Gruppen gegenüber vollständig indifferent verhält, wurde von mir durch besondere Versuche festgestellt.

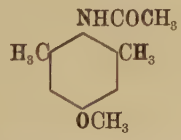
Man mußte also zunächst zu der Ansicht kommen, daß die Möglichkeit der Oximreaktion nicht nur von der Stellung, sondern auch von der Art der Kern-Substituenten abhängig war. Im vorliegenden Fall mußte man die Oximbildung direkt dem erleichternden Einfluß der p-ständigen Hydroxylgruppe zuschreiben.

1) A. Steinich, Dissertation, Greifswald 1914.

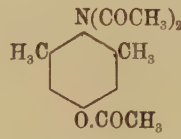
Um diese merkwürdige Erscheinung ganz sicher zu stellen, stellte ich das Aceto-*sym*.m-xylenol und seinen Methyläther nach dem Vorgehen Steinichs dar, indem ich den Methyläther des *sym*.m-Xylenols mit Acetylchlorid nach der Friedel-Craftsschen Methode unter Anwendung vom Aluminiumchlorid kondensierte und zur Gewinnung des freien Oxyketons die Methoxylgruppe durch einen Ueberschuß von Aluminiumchlorid verseifte. Beide Körper reagierten glatt mit Hydroxylaminchlorid und Semicarbazidchlorhydrat. Ich konnte somit die Ergebnisse der Steinich'schen Versuche in vollem Umfang bestätigen.

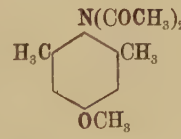
Zur näheren Erforschung des auffälligen Verhaltens der Ketone erschien es jedoch notwendig, sicher zu stellen, daß bei der Reaktion mit Hydroxylamin wirklich Oxime entstanden waren. Die Reaktionsprodukte wurden zu diesem Zwecke der Beckmann'schen Umlagerung mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung unterworfen. Hierbei entstanden aus beiden normalerweise substituierte Acetamide, denen die Formeln



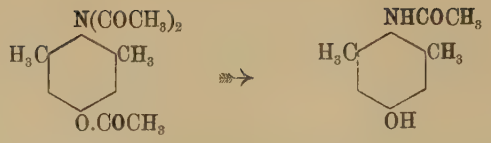


erteilt wurden, Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ließen sich diese Substanzen leicht in Tri- bez. Diaceto-Verbindungen



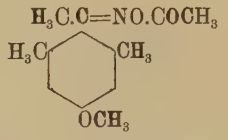


umwandeln. Diese Körper konnten auch mit Hilfe von Essigsäureanhydrid direkt aus den ursprünglichen Oximen gewonnen werden. Das Triacetat, das vom freien Oxyketon herstammte und in der Siedehitze entstanden war, stellte ein erst bei tiefer Temperatur erstarrendes Oel dar, aus dem sich beim Erwärmen mit verdünntem Alkali das Produkt der Beckmann'schen Umlagerung, das N-Acetat bildete:



Schon durch diese Tatsachen offenbart sich die außergewöhnliche Labilität der gebildeten Oxime, da dem Essigsäureanhydrid sonst im allgemeinen keine umlagernden Wirkungen zukommen.

Das einfache Acetat desjenigen Oxims, daß sich vom Xylenol-methyl-äther herleitet



ließ sich durch Stehenlassen des Oxims mit kaltem Essigsäureanhydrid darstellen. Es bildete ein helles Oel, aus dem sich mit Hilfe von Alkali das Oxim zurückgewinnen ließ.

Aus all diesen Reaktionen ging anf das entschiedenste hervor, daß die Einwirkung von Hydroxylamin die normale Oxim-Bildung ergeben hatte. Die entstandenen Oxime jedoch waren außerordentlich reaktionsfähig und erwiesen sich umlagernden Einflüssen gegenüber als sehr labil. Die Acetoxylenole erinnerten in dieser Beziehung an das Methyl-mesitylketon, das nach Feith und Davies[1]) bei erhöhter Temperatur mit Hydroxylamin sofort das Beckmann'sche Umlagerungsprodukt

ergibt. Streng genommen besteht also zwischen den Acetoxylenolen und dem Methyl-mesitylketon nur ein gradueller Unterschied.

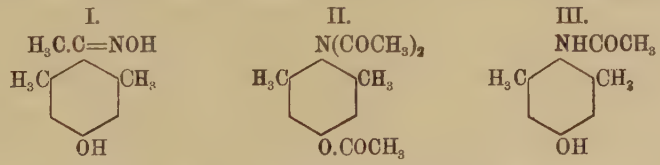
Bei dem gesteigerten Bestreben der Oxime sich umzulagern, war es vorauszusehen, daß schon gewöhnliche Salzsäure in der Wärme die Umwandlung in das N-Acetat bewirken mußte.

1) B. **24**, 3546 (1891).

Diese Vermutung wurde bestätigt, als man das Oxim des Acetoxylenol-methyläthers

mit konzentrierter Salzsäure unter Druck erhitzte. Nicht weiter verwunderlich war es auch, daß bei dieser etwas gewaltsamen Reaktion die Acetogruppe ebenso wie die Methoxylgruppe eine Verseifung erlitt.

Daß bei der Reaktion ein Aminophenol erhalten war, ging aus dem Verhalten des entstandenen Körpers klar hervor. Bei der Versuchsanordnung mit Salzsäure im Rohr hatte ich das Amin natürlich zunächst in Gestalt seines, in derben Tafeln kristallisierenden, salzsauren Salzes erhalten. Aus der wässrigen Lösung desselben ließ sich der freie Körper durch konzentriertes Ammoniak leicht abscheiden. Er schmolz in reinem Zustand bei 158—159°. Eine Analyse lieferte einen für die angenommene Formel durchaus zutreffenden Wert; und eine weitere Bestätigung für die Natur der Verbindung fand sich in folgendem Versuch: kochte man das N-Acetat (III), wie es durch alkalische



Verseifung aus dem Triacetat (II) des Oxyoxims (I) enstanden war,

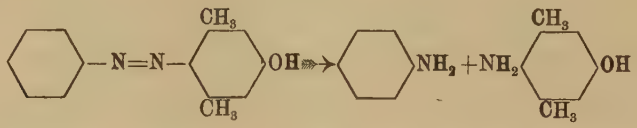
mit gleichen Teilen konzentrierter Salzsäure und Wasser, so erhielt man nach Zusatz von Ammoniak denselben Körper vom

Schmelzpunkt 158—159°. Es mußte sich also bei dem Erhitzen des Oxims, wie es sich vom Aceto-xylenol-methyläther herleitete, der durch die obigen Formeln dargestellte Prozeß abgespielt haben. Das Vorliegen eines primären Amins war somit genügend bewiesen; bemerkenswert blieb aber, daß der neue Körper, den man als ein p-Amino-phenol ansprach, im Gegensatz zu anderen ähnlich constituierten Verbindungen der Art sich an der Luft kaum veränderte.

Daß es sich um eine p-Verbindung handelte, war als sicher anzunehmen; denn durch die Versuche von Gattermann u. a.[1]) galt es fast als eine Gesetzmäßigkeit, daß bei Anwendung der Friedel-Crafts'schen Reaktion auf Phenoläther mit unbesetzter p-Stelle eine p-substituierte Verbindung entsteht.

Als ich jedoch nun, um sicher zu gehen, ein Vergleichspräparat zu dem erhaltenen p-Aminophenol darzustellen suchte, ließ sich die Identität beider Substanzen nicht feststellen, trotzdem ich auf zweierlei Wegen zum Ziele zu gelangen suchte:

Das erstemal brachte ich *sym.*m-Xylenol nach dem Vorgehen von v. Auwers und Michaëlis[2]) mit Benzoldiazonium-chlorid in alkalischer Lösung zur Kuppelung und unterwarf das Reaktionsprodukt der reduktiven Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure:

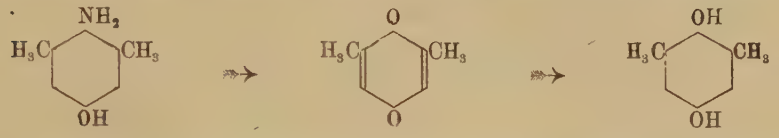


Derselbe Körper, der auf diese Weise entstanden war, wurde erhalten durch Reduktion des von A. Steinich[3]) dargestellten p-Nitroso-*sym.*m-xylenols:

Die auf diese beiden verschiedenen Arten dargestellten Produkte waren identisch, wie nicht nur das äußere Aussehen, sondern anch der Schmelzpunkt ihres Gemisches bewies. Der

1) Gattermann, Ehrhardt u. Maisch, B. **23**, 1210 ff. (1890).
2) B. **47**, 1275 (1904).
3) A. Steinich, Dissertation, Greifswald 1914.

Schmelzpunkt des reinen p-Amins lag bei 182°[1]). Der Schmelzpunkt des aus dem Ketoxim entstandenen Aminophenols war dagegen, wie erwähnt, bei 158—59°. Um vollständig sicher zu gehen, wurde das als Vergleichspräparat dargestellte p-Aminophenol noch in das, aus den Arbeiten von Nölting und Baumann[2]) bekannte Chinon und das von denselben Forschern, ferner von Bamberger und Riesing[3]) gewonnene Hydrochinon übergeführt.



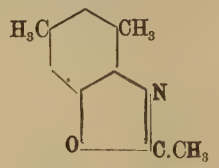
Die Oxydation zum Chinon erfolgte nach dem Vorgehen von Schnitter[4]) und Nietzki[5]) durch Dampfdestillation mit Braunstein und mäßig verdünnter Schwefelsäure. Die Schmelzpunkte stimmten mit den Angaben Nöltings überein(71—72°, bz. 149-150°). Außerdem war das p-Amino-*sym*.m-xylenol, wie ich leider erst nach Abschluß meiner Versuche bemerkte, bereits vor Jahren von Bamberger und Riesing dargestellt worden[6]).

Nach diesen Synthesen stand es fest, daß das durch Einwirkung von Salzsäure unter Druck erhaltene Aminophenol nicht die p-Verbindung darstellte; und da die beiden m-Stellen besetzt waren, konnte sich die Aminogruppe nur in Nachbarstellung zum Hydroxyl befinden. Ein direkter Beweis für diese Annahme bot sich während der Untersuchungen bald von selbst dar:

Aus der Formelreihe S. 45 ob. geht hervor, daß als letzte Phase der Reaktion unter Druck die Verseifung der Methoxylgruppe erfolgt. Man sollte daher den gleichen Körper aus dem Oxim des freien Oxyketons erhalten durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr. In der Tat gewinnt man das Aminophenol in Form seines salzsauren Salzes, auch auf diesem Wege, jedoch nur als Nebenprodukt. In der Hauptsache entsteht ein gleich-

1) 180,5-181,5°: W. Zimmermann, Dissertation Freiburg (Schw.), 1914.
2) B. **18**, 1151 (1885).
3) A. **316**, 302 (1901).
4) B. **20**, 2283 (1887).
5) A. **215**, 158 (1882).
6) A. **316**, 300 (1901).

falls gut kristallisiertes Salz, das in Wasser aber leichter löslich ist und beim Erwärmen der wäßrigen Lösung unter Abscheidung eines gelblich braunen Oeles zerfällt. Dieses Oel ist vollständig alkaliunlöslich und erstarrt in gereinigtem Zustand bei 28,5°. Aus ihrem Verhalten und der Analyse ergab es sich, daß in der Substanz eine Anhydrobase der Formel:

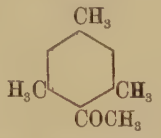


vorlag. Dieses o-Methyl-α-β-xylyl-oxazol bildet sich auch als Hauptprodukt, wenn man nach Beckmann das Oxim des Oxyketons (F. P. 143°) in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid zusammenbringt. Ebenso entsteht es in überwiegender Menge bei den Versuchen, aus dem eben genannten Oxim des freien Phenols durch Einwirkung verschiedener Säuren das Amin zu erhalten. Das salzsaure Salz der Base ist kristallwasserhaltig und schmilzt bei 139°. Das Nitrat derselben bildet silberweiße, in Wasser schwer lösliche, Schuppen. Mit Quecksilberchlorid bildet das Anhydrid eine ebenfalls schwer lösliche, gut kristallisierende Doppelverbindung. Auch ein chlorwasserstoffsaures Platinsalz läßt sich leicht kristallisiert erhalten.

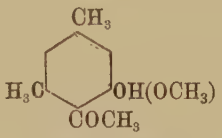
Die Entstehung der Anhydrobase war also ein untrüglicher Beweis für die o-Stellung der Aminogruppe des aus dem N-Acetat entstandenen Aminophenols. Dazu gesellte sich ein Punkt, der bei der ersten Darstellung des Aceto-*sym.*m-xylenols und seines Methyläthers in seiner Bedeutung nicht recht gewürdigt worden war. Die Ketone wurden nähmlich zur Reingewinnung mit Wasserdampf destilliert, während gerade diese Methode zur Trennung von o- und p-Verbindungen sehr gebräuchlich ist, da p-substituierte Verbindungen in der Mehrzahl der bekannten Fälle nicht mit gewöhnlichem Wasserdampf flüchtig sind. Folglich mußte es sich von vornherein um ein o-Oxyketon gehandelt haben, bzw. um den Methyläther dieses Körpers.

Nachdem so über die Konstitution der Ketone Klarheit geschaffen war, ergab sich der Schluß, daß ein Aceto-Rest, der sich am Kern zwischen o-ständigem Methyl und Hydroxyl oder

Methoxyl befindet, sich mit den üblichen Ketonreagentien umzusetzen vermag, während er sich indifferent verhält, sobald beide o-Substituenten Alkyle sind.



nicht reaktionsfähig.



reaktionsfähig.

Ob dieser Unterschied bei entsprechend gebauten Verbindungen wiederkehrt, muß durch weitere Versuche festgestellt werden. So merkwürdig dieser Gegensatz erscheint, ist er doch nicht ohne Analogie; denn nach den Versuchen von V. Meyer über die Esterbildung wirkt gleichfalls Hydroxyl weniger sterisch hindernd, als Methyl.

Sehr auffallend ist zweitens die Tatsache, daß bei der Friedel-Crafts'schen Synthese in diesem Fall n u r die o-Stellung zum Methoxyl besetzt wird. Auch bei Anwendung eines Ueberschußes von Acetylchlorid ließ sich in den teerigen Kolbenrückständen der Dampfdestillation eine andere Verbindung nicht mit Sicherheit feststellen. Im Gegenteil entstand bei diesen Reaktionsbedingungen ein o-o-Diaceto-*sym*.m-xylenol, das ebenfalls mit Hydroxylamin ohne Schwierigkeit unter Bildung eines Dioxims reagierte.

Auch gelang es mir nicht, nach dem Vorgehen Eykmans[1]) durch Einwirkung von Chlorzink auf das Gemisch von Xylenol und Acetylchlorid eine p-Aceto-Verbindung zu erhalten. In diesem Fall bildete sich überhaupt nur wenig (6%) eines Aceto-xylenols, das sich ebenfalls als die o-Verbindung erwies.

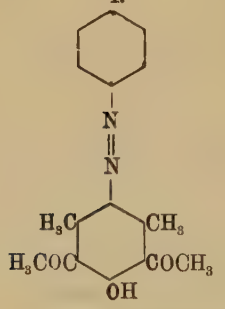
Bei der Umlagerung des Essigsäureesters vom *sym*. Xylenol nach Fries[2]) mit Hilfe von Aluminiumchlorid erhielt ich wiederum nur die o-Verbindung. Jedoch ist es für diesen Fall

1) Chem. Weekblad, Ie Jaarg., 1903-1904, 457; C. 1904, I, 1597.
2) B. **41**, 1276 (1908).

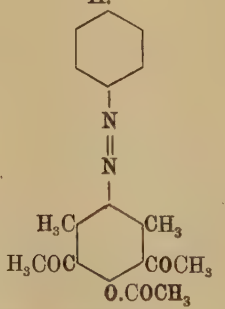
nicht absolut sicher erwiesen, daß nicht als Zwischenprodukt auch p-Aceto-xylenol entsteht, wie es Pauly und Lockemann[1]) bei der Umlagerung des einfachen Phenolacetates beobachteten. Auch die Feststellung Witts[2]), daß bei der Acetylierung von α-Naphtol-methyläther in Schwefelkohlenstofflösung zunächst p-Aceto-Verbindung gebildet wird, die dann, — unter gleichzeitigem Auftreten von freiem Naphtol — bei der Verseifung mit Aluminiumchlorid in das o-Oxyketon umgelagert wird, konnte ein Bedenken über die Konstitution des Aceto-*sym*.m-xylenolmethyläthers aufkommen lassen. Aus diesem Grunde methylierte ich das o-Oxyketon (Schmelzpunkt 56°—57°) und erhielt den Ausgangsäther vom Schmelzpunkt 48°, aus dem das Oxyketon durch Verseifung mit Aluminiumchlorid entstanden war, zurück. Die Acetogruppe tritt also sofort bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Xylenolmethyläther in die o-Stellung zur Methoxygruppe.

Daß auch der Eintritt des zweiten Acetylrestes bei einem Ueberschuß von Acetylchlorid in der o-Stellung stattfindet, konnte ich auf folgende Art beweisen: Das entstandene Oxy-diketon wurde mit Benzoldiazonium-chlorid kondensiert. Aus dem Kuppelungsprodukt I wurde das Acetat II dargestellt, das bei der Reduktion zum Hydrazokörper III eine alkali-unlösliche Verbindung ergab:

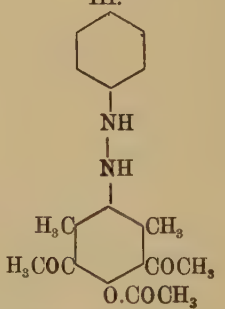
I.



II.



III.

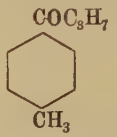


Wäre der Eintritt des Azorestes benachbart zur Oxygruppe erfolgt infolge der Besetzung der p-Stelle, so hätte bei der Reduktion ein alkali-lösliches N-Acetat entstehen müssen.[3])

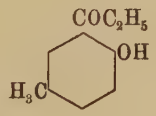
1) B. **48**, 28 (1915).
2) Witt und Braun, B. **47**, 3216 (1914).
3) v. Auwers: A. **332**, 159 (1904); **359**, 336 (1908).
A. **360**, 1 (1908); **365**, 278 (1909).

Auch ließ sich der erhaltene Hydrazokörper durch Zink und Eisessig in der Wärme nicht reduktiv aufspalten.

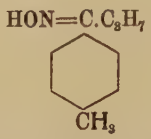
Im Anschluß an die im vorhergehenden beschriebenen Versuche über das Verhalten des Aceto-*sym*.m-xylenols und seines Aethers gegenüber Hydroxylamin, untersuchte ich noch einige ähnlich konstituierte Körper, um ev. einen Einblick in die Bedeutung von Kernsubstituenten auf die Fähigkeit der Oximbildung acylierter Phenole zu gewinnen. Eykman[1]) hatte vor einer Reihe von Jahren das o- und p-Aceto-m-kresol durch Kondensation von m-Kresol und Acetylchlorid unter Zuhilfenahme von Chlorzink gewonnen und festgestellt, daß die o-substituierte Verbindung ohne Schwierigkeit mit Hydroxylamin reagierte, während der p-Körper kein Oxim lieferte. Diese Festellung Eykmans konnte ich bei der Nachprüfung seiner Versuche widerlegen; das p-Aceto-kresol ergab in stark alkalischer Lösung sehr wohl ein Oxim, sodaß hierin kein Widerspruch zu dem Verhalten des Aceto-*sym*.m-xylenols lag. Auch durch Vergrößerung der Seitenketten wird die Reaktionsfähigkeit bei einfachen aromatischen Ketonen nicht unterbunden, soweit es sich aus den, durch die folgenden Formeln veranschaulichten Versuchen schließen läßt. Körper der Formel:



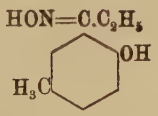
und



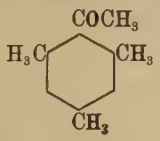
lieferten mit Hydroxylamin ohne Schwierigkeit die entsprechenden Oxime:



und

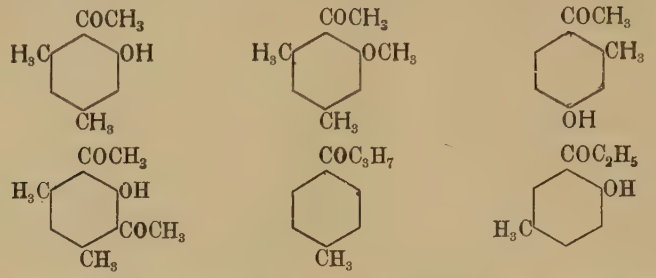


Aus den im vorhergehenden beschriebenen Versuchen hatte sich ergeben, daß, während das Methyl-mesityl-keton:

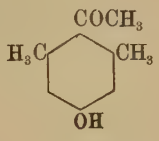


1) Chem. Weekblad 1903—1904, 457.

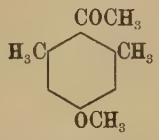
wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, kein Oxim bildet, Körper der Art



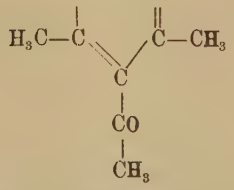
sehr wohl zur Oximbildung und, wenn auch zum Teil nur schwierig, zur Semikarbazon-Reaktion befähigt sind. Es war nun von Interesse, wenn möglich das, unmittelbar nicht erhältliche, p-Aceto-*sym*.m-xylenol



bez. seinen Methyläther



auf irgend einem Umwege darzustellen und zu prüfen, ob diese Substanz die genannten Ketonreaktionen zeigt, und p-ständiges Hydroxyl somit eher einen Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit einer Gruppe

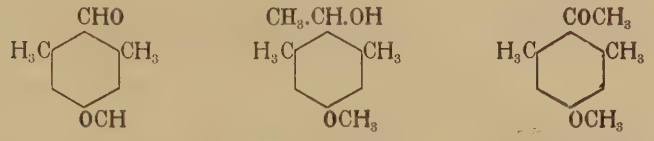


besitzt. Zu diesem Zweck wurde der Aldehyd I[1]) nach der Grignard'schen Methode in den sekundären Alkohol II übergeführt, und dieser mit den Beckmannschen Chromsäuregemisch zu dem Keton III oxydiert. Das so gewonnene Keton ergab

1) Gattermann, A. **357**, 162.

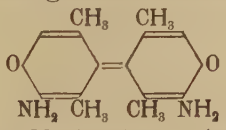
mit Hydroxylamin kein Oxim, woraus sich schließen ließ, daß der Ersatz der zum Acetylrest p-ständigen Methylgruppe im Methyl-mesitylketon durch Methoxyl auf die Reaktions-Fähigkeit der Ketogruppe keinen fördernden Einfluß besitzt.

I. II. III.



Das Verhalten des *sym.*m-Xylenolmethyläthers steht also in keinem Widerspruch zu dem von V. Meyer und Hantzsch gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Allerdings ist die geringe Löslichkeit des p-Aceto-*sym.*m-xylenol-methyläthers in verdünntem Alkohol eine experimentelle Erschwerung dieser Untersuchung und es muß deshalb noch festgestellt werden, ob das freie p-Aceto-*sym.*m-xylenol ein analoges Verhalten gegenüber Hydroxylamin zeigt.

Anhangsweise möchte ich erwähnen, daß sich aus der alkalischen Lösung des o-Amino-xylenols (Schmelzpunkt 158—159°) nach längerem Stehen an der Luft ein gelber, kristallinischer Körper absetzte. In größerer Menge konnte die Verbindung durch Behandeln der alkalischen Amin-Lösung mit Ferricyankalium oder Wasserstoffsuperoxyd gewonnen werden. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers lag bei 180—182°, mit Salpeter- und Schwefelsäure bildete er gut kristallisierende Salze. Aus einer kryoskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes ergab sich, daß die Verbindung wahrscheinlich ein Dixylochinon der Formel:

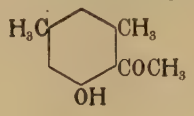


also eine bimolekulare Verbindung darstellte, wie sie vor einiger Zeit Pummerer und Cherbuliez in ähnlicher Weise erhalten hatten.[1]) Die Analyse ergab auch für die angegebene Formel stimmende Werte. Da ich infolge des Krieges meine Arbeit auf die wichtigsten Zusammenhänge beschränken mußte, konnte ich mich mit diesem höchst interessanten Körper leider nicht weiter beschäftigen.

1) B. **47**, 2957 ff. (1914).

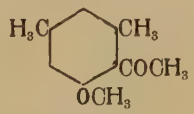
Praktischer Teil.

o-Aceto-*sym*. m-xylenol.
(1-Oxy-2-aceto-3.5-dimethylbenzol.)



und

o-Aceto-*sym*. m-xylenol-methyläther.



Beide Verbindungen wurden bereits vor $1^1/_2$ Jahren von A. Steinich[1]) dargestellt; doch da ich die Reaktionsbedingungen teilweise änderte, gebe ich den Weg zu ihrer Gewinnung noch einmal wieder[2]).

25 g (Mol. Gewicht) *sym*.m-Xylenol-methyläther und 14,4 g (Mol. Gewicht) Acetylchlorid löste man in dem $2^1/_2$ fachen Volumen trockenen Schwefelkohlenstoffs und versetzte allmählich unter Umschütteln mit 36,5 g, d. h. der $1^1/_2$ fachen Menge des angewandten Aethers, feingepulvertem Aluminiumchlorid unter zeitweiser Eiskühlung. Nach Beendigung der Hauptreaktion erwärmte man das Gemisch am Rückflußkühler mit nach unten gebogenem Chlorcalcium-Rohr, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte, auf dem Wasserbad. Den nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs hinterbliebenen Rückstand zersetzte man mit Eis und fügte konzentrierte Salzsäure hinzu. Die ätherische Lösung, die aus dem Flüssigkeitsgemisch, durch Ausschütteln mit Aether erhalten wurde, behandelte man wiederholt mit verdünnter Natronlauge, um sie von Verseifungsprodukten des Methyläthers zu befreien. Dann wurde sie über Chlorcalcium getrocknet und der Aether durch Destillation entfernt. Den Rückstand rektifizierte man im luftverdünnten Raum, wobei er unter einem Druck von 14 mm bei 135° überging; beim Erkalten erstarrte er.

1) A. Steinich, Dissertation, Greifswald 1914.
2) Nach: Gattermann, B. **23**, 1210 ff. (1890).

Aus niedrig siedendem Petroläther läßt sich der Körper gut umkristallisieren. Er bildet weiße Nadeln, die bei 48°[1]) schmelzen nnd sich in den meisten Lösungsmitteln leicht lösen.

Aus den alkalischen Auszügen ließ sich das Oxyketon durch Ansäuren mit verdünnten Säuren leicht ausfällen. Aus Benzin kristallisiert es ebenfalls in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 57,5° (56,5-57,5°), die gleichfalls in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Durch Eisenchlorid wird das Keton violett gefärbt.

Um die vollständige Verseifung des dargestellten o-Aceto-*sym*.m-xylenol-methyläthers zu bewirken, versetzte man das Friedel-Crafts'sche Reaktionsgemisch nach Beendigung der Reaktion mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid wie vorher und erhitzte es eine Stunde auf dem lebhaft siedenden Wasserbad. Nach der Zersetzung mit Eis reinigte man das Reaktionsprodukt zweckmäßig vermittels Wasserdampfdestillation und kristallisierte es erst dann aus Benzin oder niedrig siedendem Petroläther um. Ausbeute etwa 60% der Theorie.

Gewöhnlich ensteht bei der Darstellung des o-Oxyketons nach dieser Methode, zumal bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Acetylchlorid, eine kleine Menge Diacetoverbindung (s. u.). Dieser Körper ist jedoch mit gewöhnlichem Wasserdampf erheblich schwerer flüchtig als das Monoketon, sodaß es sich zur leichteren Trennung beider Verbindungen empfiehlt, die zuletzt übergehenden Anteile des Dampfdestillates gesondert aufzufangen.

Der bei der Dampfdestillation im Kolben zurückgebliebene teerige Rückstand wurde in verdünnter Natronlauge soweit als möglich gelöst, filtriert und einige Zeit mit Tierkohle gekocht. Dann fügte man verdünnte Salzsäure zur Ausfällung hinzu und ließ den entstandenen, sehr feinen, amorphen Niederschlag über Nacht absitzen. Darauf saugte man ihn ab und trocknete ihn auf Ton. Ein Teil wurde mit Alkohol und Benzol ausgekocht; aus der von Ungelöstem abfiltrierten, eingedunsteten Flüssigkeit ließen sich jedoch keine Kristalle erhalten. Auch durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Tierkohle ließ sich an diesem

1) Steinich: 24°.

Ergebnis nichts ändern. Der Rückstand war stets schmierig, mit wenigen kleinen Kristallen. Letztere waren jedoch anorganischer Natur und blieben im Gegensatz zu dem übrigen beim Verreiben mit Benzol darin ungelöst. Aus der benzolischen Lösung ließ sich nichts Einheitliches isolieren.

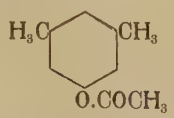
o-Aceto-*sym.*m-xylenol-methyläther.

Zum Nachweis, daß bei der Darstellung des Aceto-*sym*-m-xylenol-methyläthers nach der Friedel-Crafts'schen Methode von vornherein die o-Verbindung entsteht, wurde dieser Aether auch aus dem zugehörigen Phenol dargestellt:

3 gr o-Aceto-*sym.*m-xylenol vom Schmelzpunkt 57,5° löste man in überschüssiger 8%iger Natronlauge und methylierte sie in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat, bis beim Ansäuern einer Probe nur noch eine ganz geringe Trübung erfolgte. Es wurde darauf geachtet, daß die Flüssigkeit während der Reaktion stets alkalisch blieb. Nach Beendigung der Methylierung nahm man den als Oel auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmenden o-Aceto-*sym.*m-xylenol-methyläther in Aether auf, schüttelte die ätherische Lösung noch wiederholt mit verdünnter Natronlauge durch und trocknete sie über Chlorcalcium. Der nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende, zunächst flüssige, Rückstand erstarrte beim Animpfen mit einer Probe des nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellten o-Aceto-*sym.*m-xylenol-methyläthers und schmolz bei 48°. Auch die Siedepunkte beider Körper unterschieden sich nicht und konnten als Beweis für ihre Identität dienen. (135° bei 14 mm).

Zur Darstellung größerer Mengen o-Aceto-*sym.*-m-xylenols ist es bequemer von dem bereits von W. Zimmermann[1]) dargestellten Essigsäure-Ester des *sym.*m-xylenols auszugehen und diesen nach der Fries'schen Methode[2]) umzulagern.

Essigsäureester des *sym.* m-Xylenols.



1) Dissertation. Freiburg (Schweiz) 1914.
2) B. 41. 4276 (1908).

Zur Darstellung dieses Esters versetzte man 25 g *sym.* m-Xylenol in 25 g Eisessig bei einer Temperatur von 80° durch den Rückflußkühler oder einen daneben angebrachten Tropftrichter allmählich mit 9,43 g (1/3 Molg.) Phosphoroxychlorid. Nach Beendigung der Reaktion goß man das Gemisch in viel Wasser, ätherte die Flüssigkeit aus und trocknete die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Man dunstete dann den Aether ab und destillierte den Rückstand in Vacuum, worin der Ester unter einem Druck von 26 mm bei 130° überging.

Bei späteren Versuchen mit größeren Mengen goß man das Reaktionsgemisch auf Eis, um eine Verseifung durch zu große Wärmeentwicklung zu verhindern.

Umlagerung des Esters in das Oxyketon.

24 g (1 Molg.) Ester wurden mit 39 g (2 Molg.) feingepulvertem Aluminiumchlorid allmählich unter Eiskühlung versetzt. Das Gemisch erhitzte man dann 2 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbad, zersetzte es mit Eis und unterwarf es nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure der Wasserdampfdestillation. Das Destillat war teils ölig, teils fest. Es wurde deßhalb in Aether aufgenommen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers rektifizierte man den Rückstand im Vakuum. Die Hauptmenge ging nach einem ziemlich reichlichen Vorlauf bei 140—141° unter einem Druck von 18 mm über. Sie wurde, da sie beim Erkalten erstarrte, nach mehrmaliger Vakuumdestillation aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert und zeigte den bekannten Schmelzpunkt von 57,5°.

Da das *sym.*m-Xylenol unter 20 mm Druck bei 114—116° siedet, so ist die Vakuumdestillation das beste Mittel, um das Oxyketon von freiem Phenol, wie es in wechselnder Menge bei der Verseifung des Esters entsteht, zu befreien.

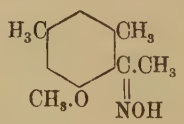
Aus den geringen Kolbenrückständen der Dampfdestillation ließ sich auch bei dieser Darstellung kein kristallinischer organischer Körper isolieren, der einen Schluß auf die Entstehung eines p-Ketons erlaubt hätte.

sym.m-Xylenol-essigsäureester.
(Nach Eykman).

Da Eykman[1]) durch Umlagerung des Essigsäure-esters vom m-Kresol in der Hitze zu einem o-Aceto-m-kresol gelangt war, versuchte man diese Reaktion zur Darstellung des o-Aceto-*sym*. m-xylenols zu verwerten.

Zu 46 g Xylenol gab man 30 g Acetylchlorid und fügte zu dem auf dem Wasserbad verflüssigem Gemisch 16 g frisch geschmolzenes Chlorzink. Nachdem sich die Hauptmenge des gebildeten Salzsäuregases verflüchtigt hatte, erhitzte man das Ganze 6 Stunden im Oelbad auf 140°, zum Schluß noch kurze Zeit auf 160°. Das Reaktionsgemisch, ein braunes Oel mit wenig ungelöstem Chlorzink darin, goß man dann in zerstoßenes Eis und unterwarf das Flüssigkeitsgemenge der Wasserdampfdestillation. Das Destillat erstarrte nicht; daher nahm man es in Aether auf und trocknete die ätherische Lösung über geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdunsten des Aethers rektifizierte man den Rückstand im Vacuum, wobei die Hauptmenge als unveränderter Essigsäureester bei 119—121° unter einem Druck von 15 mm überging.

Oxim des o-Aceto-*sym*.-m-xylenol-methyläthers[2]).



Um den o-Aceto-*sym*.m-xylenol-methyl-äther in das zugehörige Oxim überzuführen, setzte man 3 Parallelversuche an, von denen nur der erste ein positives Ergebnis lieferte:

1). 3 g Keton-äther in konzentriert-alkoholischer Lösung versetzte man mit 4,4 g (6 Molg.) Natriumhydroxyd und 2,34 g (2 Molg.) Hydroxylaminchlorhydrat, beides in konzentriert-wässriger Lösung, und fügte vorsichtig Wasser bez. Alkokol bis zur Klärung hinzu. Das Ganze ließ man $2^1/_2$ Tage bei Zimmertemperatur stehen und fällte darnach das gebildete Oxim durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter

1) Chem. Weekblad 1903—1904, 457.

2) Beide Oxime sind bereits von A. Steinich (l. c.) dargestellt worden.

Salzsäure aus. Mehrfach aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 134°. Es bildet weiße, glasglänzende Tafeln, die sich leicht in Aethyl-,Methylalkohol, Eisessig und warmem Benzol, etwas schwieriger in warmem Benzin und Petroläther lösen, während sie von kaltem Benzin und Petroläther wenig aufgenommen werden. Analyse:

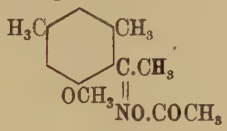
0,1713 g Substanz gaben 0,4311 g CO_2, 0,1196 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$	Gefunden
C 68,39	C 68,64
H 7,77	H 7,81

2.) Dieselben Versuchsbedingungen, nur daß an Stelle der 6 Mol Natriumhydroxyd 2 Molg. Soda angewandt wurden.

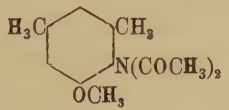
3.) 3 g (1 Molg.) o-Aceto-*sym*.m-xylenol-methyläther kochte man mit 3,86 g (3 Molg.) Hydroxylaminchlorid in konzentriert-wässrig-alkoholischer Lösung vier Stunden unter Rückfluß. Auch hier erhielt man, wie im vorigen Versuch, beim Verdünnen und Ansäuern das unveränderte Keton zurück.

Acetylverbindung des Aether-ketoxims.



Man ließ das Oxim des o-Aceto-*sym*.m-xylenol-methyläthers über Nacht mit einem Ueberschuß von Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur stehen und das bei der Reaktion nicht verbrauchte Essigsäureanhydrid am nächsten Tag im Vakuum-Exsikkator über Natronkalk verdunsten. Es hinterblieb eine klare, ölige Flüssigkeit, die beim Digerieren mit Natronlauge in der Wärme das ursprüngliche Oxim vom Schmelzpunkt 134° zurückergab.

Diacetat des o-Amido-*sym*. m-xylenol-methyläthers.



2 g Oxim des o-Aceto-*sym*.m-xylenol-methyläthers wurden mit 4 g Essigsäureanhydrid und 0,3—0,5 g geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde am Steigrohr erhitzt. Dann goß man nach einer Vorprobe das Ganze in verdünnte überschüssige Soda-

lösung und verrührte es darin. Es schied sich ein fester Körper ab, der aus Methylalkohol und Benzin umkristallisiert weiße, bräunlich oder rosa schattierte Nadeln bildet, die bei 80° schmelzen. Die Substanz wird von den meisten organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen; von kaltem Benzin und Petroläther wird sie jedoch nur in geringem Maße gelöst. Analyse:

0,4017 g Substanz gaben 22,7 ccm N (24°, 745 mm).

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_3N$	Gefunden
N 5,95	N 6,36

Verseifung des Di-acetates.

Etwa 0,2—0,5 g des Diacetates kochte man einmal mit wässriger, dann mit alkoholischer Natronlauge je 2—3 Stunden am Steigrohr. Das Reaktionsgemisch wurde darauf im zweiten Fall etwas eingedunstet und mit Wasser verdünnt. Den Niederschlag, der sich daraufhin ausschied, kristallisierte man aus Benzol um. Er erwies sich identisch mit dem im folgenden beschriebenen Produkt der Beckmann'schen Umlagerung.

Umlagerung des Oxims vom o-Aceto-*sym*.m-xylenol-methyläther nach Beckmann.

1 g des Oxims vom Schmelzpunkt 134° löste man in 20 ccm absoluten Aethers, versetzte mit Phosphorpentachlorid bis zur Sättigung und gab schließlich Eisstückchen hinzu. Sofort beim Eintragen des Pentachlorides trübte sich die Flüssigkeit. Zum Schluß bildeten sich 2 Schichten, von denen die untere getrübt erschien. Beim Hinzufügen von etwas mehr Aether bildete sich eine feste Zwischenschicht des Umlagerungsproduktes, das in Aether ziemlich schwer löslich ist. Das Gemenge wurde filtriert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert.

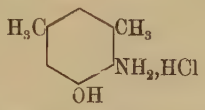
Der Körper bildet weiße glänzende Nadeln, die bei 150,5° schmelzen. Er löst sich leicht in Eisessig, warmem Alkohol und Benzol, schwerer geht er in kalten Alkohol hinein. Von kaltem

Aether und Benzol, sowie von Benzin und Petroläther wird er kaum aufgenommen. Durch Kochen mit alkoholischem Alkali läßt sich die Umlagerung nicht bewirken. Analyse:

0,2094 g Substanz gaben 13,7 ccm N (23°, 753 mm).

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N$	Gefunden
N 7, 25	N 7,48

Salzsaures Salz des o-Amido-*sym*.m-xylenols.

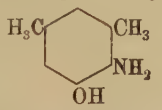


2 g des Oxims vom Aceto-*sym*.m-xylenol-methyl-äther (Schmelzpunkt 134°) erhitzte man mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr 2 Stunden auf 100°. Es bildete sich ein durchsichtiger, derb kristallinischer Körper, der scharf abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol und Aether nachgewaschen wurde. An der Luft, dann auf dem Wasserbad getrocknet zeigte er keinen Gewichtsverlust. Er war demnach frei von Kristallwasser. Die Verbindung schmilzt bei 138° unter Zersetzung; sie wurde als das salzsaure Salz eines Amido-xylenols angesprochen, worauf die Chlor-Bestimmung einen richtigen Wert lieferte:

0,1626 g Substanz gaben 0,1342 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{12}ONCl$	Gefunden
Cl 20,46	Cl 20,42

o-Amido-*sym*.-xylenol.



Das freie Amin wird aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes (s. o.) durch 10%iges Ammoniak als weißer Niederschlag ausgefällt. In überschüssigem Ammoniak ist es mit gelber Farbe löslich, ebenso in Alkali und starken Säuren, dagegen ist die wässrige Lösung farblos. Silberlösung wird durch das Amin nicht reduziert.

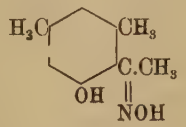
Aus Benzol kristallisiert der Körper in langen, farblosen, seidigen Nadeln, die bei 158—159° unter Braunfärbung schmelzen. Er läßt sich leicht in Aethyl,-Methylalkohol und Eisessig sowie in warmes Wasser, Benzin und Benzol aufnehmen, wäh-

rend er in kaltem Benzin und Petroläther schwerer löslich ist und in kaltes Wasser und Benzol, auch in kalten Aether, kaum hineingeht. Die Farbe der Lösung, mit Ausnahme der ätherischen ist wiederum gelb. Analyse:

0,1367 g Substanz gaben 12,5 ccm (24°, 743 mm).

Berechnet für $C_8H_{11}NO$	Gefunden
N 10,22	N 10,28

Oxim des o-Aceto-*sym*.m-xylenols.

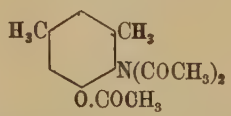


3 g (Molg.) Oxyketon löste man in wenig Alkohol und versetzte die Lösung mit 5,3 g (6 Molg.) Natriumhydroxyd und 3,1 g (2 Molg.) Hydroxylaminchlorid, die man in wenig Wasser aufgenommen hatte. Nach Zufügung von Wasser und Alkohol bis zur Klärung ließ man die Flüssigkeit wieder 2—3 Tage stehen und fällte dann das Oxim wie bei dem Versuch auf S. 58 aus. Es wurde gleichfalls aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Besser scheidet sich der Körper aus Benzol aus und zwar in glänzenden Nadeln, beim langsamen Erkalten auch in Prismen, die bei 143°[1]) schmelzen, und sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen vollständig dem Oxim des Ketonäthers (Schmp. 134°) anschließen. Analyse:

0,1655 g Substanz gaben 0,4050 g CO_2, 0,1076 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gefunden
C 67,03	C 66,74
H 7,26	H 7,27

Triacetat.



2 g dieses Oxims kochte man mit 0,3—0,5 g frisch geschmolzenem Natriumacetat in 8 g Essigsäureanhydrid eine Stunde am Steigrohr. Dann goß man das Reaktionsgemisch in Sodalösung und verrührte es damit. Das Acetylierungspro-

1) Steinich 144—145°.

dukt wurde auch, nachdem es in ätherischer Lösung getrocknet war, nicht fest, sondern blieb ein dunkelbraunes Oel.

N-Acetat des o-Amino-*sym*.m-xylenols.

Das bei dem vorigen Versuch mit größter Wahrscheinlichkeit erhaltene Triacetat verrührte man mit wenig Alkohol, fügte verdünnte Natronlauge hinzu und digerierte das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbad. Dann verdünnt man das Ganze mit Wasser, wobei sich noch etwas von dem braunen Oel abschied. Um dasselbe nach Möglichkeit zu entfernen, goß man die Flüssigkeit durch 2 trockene Filter. Das Filtrat wurde dann angesäuert und der sich ausscheidende anfangs ölige, beim Anreiben mit einem Glasstab aber fest werdende Niederschlag abgesaugt. Das Rohprodukt schmolz bei 179°.

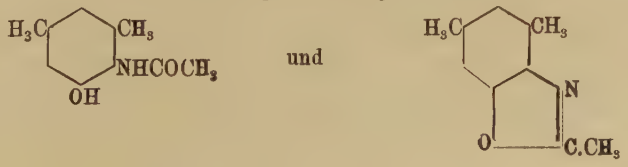
Aus heißem Wasser kristallisiert der Körper in sehr feinen, weißen, glasglänzenden Schuppen, die bei 186—187° schmelzen und sich in Eisessig, Aethyl,-Methylalkohol und heißem Wasser leicht lösen. Schwerer wird die Substanz von Aceton, Benzol, Benzin, Petroläther und kaltem Wasser aufgenommen. Kalte konzentrierte Salzsäure hat auf das vorliegende N-Acetat chemisch keinen Einfluß. Durch Kochen mit gleichen Teilen konzentrierter Salzsäure und Wasser geht es in das o-Amino-*sym*. m-xylenol (Schmp. 158—159°) über, das sich durch 10%iges Ammoniak aus der salzsauren Flüssigkeit ausfällen läßt. Spuren des nebenbei entstehenden Oxazolderivates, das im folgenden beschrieben wird, lassen sich durch den Geruch wahrnehmen.

Analyse:

0,0877 g Substanz gaben 6,1 ccm N (15°, 744 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$	Gefunden
N 7,82	8,07

N-Acetat des o-Amino-*sym*.m-xylenols und Aethenyl-o-amino-*sym*.m-xylenol.



5,7 g des Oxims vom Schmp. 143° löste man in der 6-8 fachen Menge absoluten Aethers, trug vorsichtig 6,5 g (1 Molg.) Phosphorpentachlorid, das jedoch nicht völlig in Lösung zu gehen schien, in die Flüssigkeit ein und zersetzte am Schlusse mit Eisstückchen. Die ätherische obere Schicht des Gemisches trübte sich zunächst, daneben bildete sich eine anfangs zähe, später flüssige braune Masse, die sich zwischen der wässrigen und ätherischen Schicht absetzte; dann entstand ein feiner weißer Niederschlag. Das Ganze wurde durch ein Filter gesaugt und das Filtrat mit dem noch etwas vermehrten Aether digeriert. Dann zog man die ätherische Lösung, ohne sie von der wässrigen Flüssigkeit zu trennen, wiederholt mit verdünnter Natronlauge aus, bis sich eine Probe beim Ansäuern nicht mehr trübte. Der bei Zusatz von Säure zu der alkalischen Flüssigkeit sich abscheidende Niederschlag wurde in ätherischer Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein anfangs zähflüssiger Rückstand, der bald erstarrte und sich mit dem ursprünglichen Oxim von 143° identisch erwies.

Die von dem Uebrigen getrennte ätherische Flüssigkeit trocknete man über Natriumsulfat und entfernte den Aether durch Destillation. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein bräunliches Oel, das nicht erstarrte; es wurde daraufhin noch einmal mit dem auf Ton gestrichenen Filterrückstand in ätherischer Lösung getrocknet und danach im Paraffinbad bei gewöhnlichem Druck destilliert, unter welchen Bedingungen es bei 236° (Badtemperatur 270°) überging. Das Destillat erstarrte bei einer Temperatur von 28—29° und wurde von organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Der Körper ist jedoch in Alkali nicht löslich.

Aus der Analyse und ihrem chemischen Verhalten ergab sich, daß die Substanz eine Anhydrobase von der oben angegebenen Konstitution darstellt. Die Base bildet ein in Wasser unschwer, in Alkohol noch leichter lösliches salzsaures Salz, das man durch Verreiben des Körpers mit wenig konzentrierter Salzsäure erhält. Die breiige Masse wird mit Salzsäure in ein Reagensglas gespült und bis zur Lösung unter Zufügung von wenig Wasser erwärmt. Beim Erkalten kristallisiert das Salz, anschei-

nend mit mehreren Molekülen Kristallwasser, in langen weißen Nadeln, die bei 139° unter Zersetzung schmelzen. Auch beim Erwärmen seiner wässrigen Lösungen zersetzt es sich ziemlich leicht. Der oben erwähnte Filterrückstand bestand vermutlich aus teilweise zersetztem salzsauren Salz der Anhydrobase.

Die Base bildet ferner ein gut kristallisierendes salpetersaures Salz, während das Sulfat sich sehr leicht in Wasser löst. Außerdem wurde noch ein gut kristallisiertes platinchlorwasserstoffsaures Salz sowie eine schwer lösliche Doppelverbindung mit Mercurichlorid erhalten. Letztere bildet sich beim Zusammengeben einer konzentrierten Lösung des salzsauren Salzes und einer solchen von Mercurichlorid und scheidet sich aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure beim Erkalten der Lösung in flachen, glasglänzenden Nadeln ab. Analyse:

0,2312 g Substanz gaben 17,2 ccm N (15°, 747 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON$	Gefunden
N 8,70	N 8,67

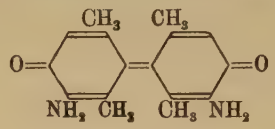
Versuche zur Darstellung des o-Amino-*sym.*m-xylenols.

2 g Oxim des o-Aceto-*sym.*m-xylenols erhitzte man mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure 2 Stunden im Rohr auf 100°. Der Inhalt der Bombe war nach dem Erkalten zum Teil kristallinisch, jedoch lösten sich die Kristalle schon bei mäßigem Erwärmen in der wässrigen Flüssigkeit. Beim Verdünnen der Lösung schied sich ein braunes Oel ab, daß sich am Geruch als die Anhydrobase vom Schmp. 28,5° zu erkennen gab. Das Ganze wurde daraufhin ammoniakalisch gemacht; die ausgeschiedene Anhydrobase mit dem daneben entstandenen Aminophenol nahm man in Aether auf und schüttelte die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung des beigemischten Aminoxylenols durch. Dann trocknete man sie über Natriumsulfat und identifizierte nach dem Abdunsten des Aethers die Base durch Rektifikation und Schmelzpunkt.

Aus der alkalischen Flüssigkeit schied sich nach 2 Tagen ein gelbbrauner Körper aus, der abfiltriert und auf Ton getrocknet wurde. Er ließ sich gut aus Benzin mit einigen Tropfen Benzol umkristallisieren und bildete orangefarbene glänzende Schuppen vom Schmp. 180—182°. In kaltem Wasser schwer lösliche

salpeter- und schwefelsaure Salze ließen sich ohne Schwierigkeit erhalten, während das salzsaure Salz leicht von Wasser aufgenommen wird.

Durch Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ferricyankalium ließ sich aus dem alkalischen Filtrat noch mehr von dem interessanten Körper erhalten, der auf dieselbe Weise aus dem o-Amido-*sym.*m-xylenol entstand, wodurch der Zusammenhang zwischen beiden Verbindungen erwiesen wurde. Eine Analyse und eine kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes der Substanz bestätigte die Vermutung, daß es sich um ein, durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstandenes, nach Analogiefällen[1]) bimeres-Oxydationsprodukt handelte, wahrscheinlich



Infolge Zeit- und Materialmangels mußte vorläufig von der weiteren Untersuchung des Körpers abgesehen werden. Analyse:

0,1347 g Substanz gaben 0,3533 g CO_2, 0,0764 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O_2$	Gefunden
C 71,11	C 71,54
H 6,66	H 6,35
N 10,37	N 10,48

0,1064 g Substanz gaben 9,6 ccm N (16°, 744 mm).

Mol. Gew. Best.: 0,4705 g Substanz gaben 0,44° Depr. in 19,57 g Benzol

Ber. Mol. Gew. 270. Gef. Mol. Gew. 273.

Weitere Versuche zur Darstellung des o-Amino-*sym.*m-xylenols.

1.) 1 g Oxim des o-Aceto-*sym.*m-xylenols kochte man in 20 ccm mäßig verdünnter Salzsäure (10 ccm konzentrierte Salzsäure + 10 ccm Wasser) bis zur Lösung. Es bildete sich salzsaures Salz des o-Amino-xylenols in einer Menge von höchstens 50% des gesamten Reaktionsproduktes. Im übrigen entstand das salzsaure Salz der Anhydrobase vom Schmp. 28,5°. Das Amin ließ sich durch 10%iges Ammoniak aus der eingedampften Lösung ausfällen.

---

1) Pummerer und Cherbuliez, B 47, 2957 (1914).

2.) Annähernd dasselbe Resultat wird beim Kochen des Oxims mit etwa der 60fachen Menge gewöhnlicher, verdünnter Salzsäure erhalten. Es erfolgt in dem Falle zunächst klare Lösung, die sich dann plötzlich durch Abscheidung rückgebildeten Oxims trübt. Eine größere Verdünnung der Salzsäure erhöht den Prozentsatz des gebildeten Aminophenols etwas.

3.) Durch Kochen des Oxims mit konzentrierter, wäßriger Oxalsäurelösung wird der gleiche Erfolg wie bei Anwendung verdünnter Salzsäure erzielt.

4.) 1 g Oxim löste man in 10 ccm Eisessig und leitete bei Zimmertemperatur trocknes Chlorwasserstoff in die Lösung ein. Es fiel ein Niederschlag aus, der sich auch durch Hinzufügen von mehr Eisessig nicht wieder vollständig in Lösung bringen ließ. Darauf versetzte man das Gemisch mit Essigsäureanhydrid (etwa $^1/_5$ des Gesamtvolumens) und leitete abermals Chlorwasserstoff ein, wodurch der Niederschlag mit gelber Farbe gelöst wurde. Das Reaktionsgemisch ließ man dann an der Luft eindunsten, nahm den Rückstand in Aether auf und schüttelte die ätherische Lösung mehrfach mit verdünnter Natronlauge durch. Aus der alkalischen Flüssigkeit ließ sich mit verdünnter Salzsäure ein weißgelber Niederschlag ausfällen, der, auf dem Wasserbad getrocknet, sich als das N-Acetat vom Schmp. 186—87° erwies. Aus dem salzsauren Filtrat ließ sich mit Hilfe von starkem Ammoniak eine kleine Menge — etwa 5% der Gesamtausbeute — des Aminoxylenols vom Schmp. 158—159° gewinnen.

p-Amino-*sym.*m-xylenol aus p-Benzolazo-*sym.*m-xylenol.

Der Monoazokörper des *sym.*m-Xylenols wurde nach den Angaben von Michaëlis[1]) erhalten, indem man 50 g *sym.*m-Xylenol in genügend verdünnter, wässrig-alkoholischer Lösung unter Zugabe der 3 fach molekularen Menge Natriumacetat und Einhaltung der im vorigen Teil beschriebenen Versuchsbe-

1) F. Michaëlis, Dissertation, Marburg, 1914, 35,58.

dingungen mit der molekularen Menge einer normalen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (819,6 ccm) zur Kuppelung brachte. Das Kuppelungsprodukt verrührte man mit verdünntem Alkali und filtrierte die alkalische Flüssigkeit, um sie von ungelösten Verunreinigungen durch Disazo-Verbindung zu befreien. Aus dem alkalischen Filtrat gewann man den Monoazokörper durch vorsichtiges Abstumpfen des Alkalis mit verdünnter Salzsäure und Einleiten von Kohlendioxyd und reinigte ihn von etwa noch beigemengtem Xylenol durch Behandeln mit Wasserdampf und nochmalige Ausfällung aus alkalischer Lösung.

16 g des einmal aus Benzin umkristallisierten Körpers löste man in Eisessig und ließ zu der Flüssigkeit 64 g (4 Molg.) Zinnchlorür, die man in etwas mehr als der berechneten Menge, konzentrierter Salzsäure aufgenommen hatte, zutropfen. Die bräunliche, klare Lösung wurde dann auf fast 2 Ltr. verdünnt und solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich auch bei weiterer Verdünnung kein Zinnsulfid mehr ausfällen ließ. Die vom Zinnsulfid abfiltrierte Lösung dampfte man etwas ein, machte sie schwach alkalisch und trieb das gebildete Anilin mit Wasserdampf ab. Beim Ansäuern des Kolbenrückstandes blieb der Hauptteil des infolge der starken Verdünnung nicht als Salz vorhandenen p-Amino-xylenols ungelöst. Es wurde abgesaugt, im Vacuum-Exsikkator getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Durch den Schmelzpunkt von 181,5° wurde es mit dem durch den folgenden Versuch erhaltenen Körper identifiziert.

p-Amino-*sym.*m-xylenol aus p-Nitroso-*sym.*m-xylenol.

Das p-Nitroso-*sym.*m-xylenol erhielt man nach den Angaben A. Steinichs[1]). 4 g des fast reinen Nitroso-körpers trug man in kleinen Mengen in eine siedende Lösung von etwas über 2 Molg. (16 g) Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure ein. Dann verdünnte man die Flüssigkeit etwas, filtrierte von wenig Ungelöstem ab, setzte wieder Wasser bis zu einem

1) A. Steinich, Dissertation, Greifswald, 1914, 25,26.

Gesamtvolumen von 2 Ltr. hinzu und leitete Schwefelwasserstoff bis zur Verdünnungsprobe ein. Das Filtrat vom Zinnsulfid wurde mit den Waschwässern auf ein Volumen von 100—200 ccm eingeengt, nachdem man den Sulfid-Niederschlag wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen hatte. Dann versetzte man die Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur Fällung, und kristallisierte das Amin einmal aus Wasser, darauf aus Benzol um.

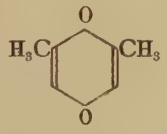
Es bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 181,5° schmelzen[1]). Der Körper wird von Aethyl-, Methylalkohol, Eisessig und warmem Benzol leicht aufgenommen. Schwieriger löst er sich in kaltem Benzol, sowie in Benzin und Petroläther. Analyse:

0,1227 g Substanz gaben 10,9 ccm N 15°, 727 mm).

Berechnet für $C_8H_{11}NO$	Gefunden
N 10,22	N 10,07

Das salzsaure und schwefelsaure Salz des Amins ist in Wasser leicht löslich, dagegen läßt sich aus der Lösung des ersteren mit verdünnter Salpetersäure ein schwer lösliches Nitrat ausfällen, das aus Wasser in seidig glänzenden, weißen Plättchen und Nadeln kristallisiert.

3.5-Dimethyl-benzochinon-1,4[2]).

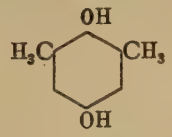


3 g p-Amido-*sym*.m-xylenol vermengte man in einem etwa 150 ccm fassenden Kölbchen mit 8,2 g gepulvertem Braunstein, fügte ein Gemisch von 9,4 g konzentrierter Schwefelsäure und 28,2 g Wasser hinzu und unterwarf das Ganze der Destillation mit Wasserdampf. Das Chinon ging in seidigen, gelben Nadeln fast rein über und zeigte, aus Wasser und niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, den Schmp. 69°. Der von Nölting und Baumann[3]) angegebene Schmelzpunkt 72—73° ließ sich erst durch Sublimation des vorgereinigten Körpers erreichen.

---

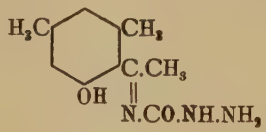
1) 180—181° nach Bamberger und Rising, A. **316**, 300 [1901].
2) Nach Schnitter, B. **20**, 2283 (1887); Nietzki, A. **215**, 158 (1882).
3) B. **18**, 1151 (1885).

3.5-Dimethyl-1.4-dioxy-benzol[1]).



1,5 g des im vorigen Versuch dargestellten Chinons suspendierte man in 20—30 ccm Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol und leitete in die Emulsion 2—3 St. Schwefeldioxyd ein. Das Reaktionsgemisch färbte sich vorübergehend dunkel infolge der Bildung von Chinhydron, um alsdann eine hell orangegelbe Farbe anzunehmen. Das Ganze wurde nach der angegebenen Zeit von wenig Ungelöstem abfiltriert, die Flüssigkeit mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende Masse kristallisierte man aus Wasser, darauf aus Benzol, um, wonach sie den von Nölting und Baumann angegebenen Schmelzpunkt 149° zeigte.

Semicarbazon des o-Aceto-*sym.*m-xylenols.



1 g o-Aceto-*sym.*m-xylenol löste man in wenig Alkohol und gab dazu ein Gemenge von 1,03 g ($1^1/_2$ Molg.) Semicarbazidchlorhydrat und 1,3 g ($1^1/_2$ Molg.) Natriumacetat, beides in konzentrierter wäßriger Lösung. Nach Zufügung von Wasser und Alkohol erhielt man das Reaktionsgemisch 3—4 Stunden auf einer Temperatur von 40° und ließ es über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Am nächsten Tag fällte man das gebildete Semicarbazon vorsichtig mit Wasser aus. Es erscheint zuerst ölig, wird aber beim Anreiben mit einem Glasstab fest.

Die derben Kristalle schmelzen bei 219 — 220° und lösen sich leicht in warmem Eisessig, Aethyl- und Methylalkohol, während sie von denselben Lösungsmitteln in der Kälte wenig

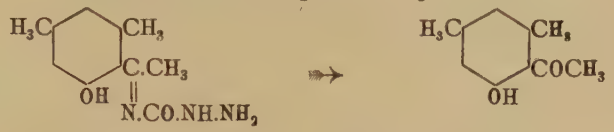
1) Nölting und Baumann, B. **18**, 1152 (1885); Bamberger und Rising, A. **316**, 302 (1901).

aufgenommen werden und in Benzol, Benzin und Petroläther fast unlöslich sind. Analyse:

0,0989 g Substanz gaben 16,5 ccm N (21°, 742 mm).

Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
N 19,00	N 18,91

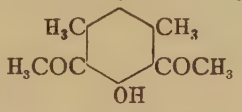
Verseifung des Semicarbazons vom Schmp. 219-220° zum o-Aceto-*sym*.m-xylenol.



1.) 1,5 g Semicarbazon kochte man mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure etwa eine Stunde unter Rückflußkühlung. Es bildete sich ein Oel, das sich beim Erkalten als das ursprüngliche Keton erwies und bei 56—57° schmolz.

2.) 2 g Semicarbazon wurden 1 Stunde mit konzentrierter, wässriger Oxalsäure-Lösung gekocht, das Ergebnis war das gleiche wie bei der Verseifung mit Salzsäure.

o-o-Diaceto-*sym*.m-xylenol.



wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des Mono-o-aceto-*sym*.m-xylenols in einer Menge von 3—4% der Gesamtausbeute erhalten. Um es als Hauptprodukt zu gewinnen, wurde folgender Versuch angesetzt:

10 g Xylenolmethyläther[1]) in 20 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff versetzte man allmählich mit $2^1/_2$ Molg. (14,7 g) Acetylchlorid und fügte langsam unter Kühlung 25 g feingepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde zur vollständigen Entfernung der gebildeten Salzsäure 1-2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung ganz gelinde erwärmt. Dann versetzte man es wieder mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid, destillierte den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzte das Reaktionsgemenge noch 4—6 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbad. Darnach wurde die zähe, glasige

1) Gattermann, **A 357**, 362 (1907);
A. Steinich, Dissertation, Greifswald, **1914**, 27, 28.

Masse im Kolben mit Eis zersetzt, mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und der Destillation mit gespanntem Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde auf Ton getrocknet und im Sichelkolben unter vermindertem Druck rektifiziert. Dabei erhielt man 20-30% Diketon (berechnet auf die angewandte Menge Xylenol). Auch wenn man die Reaktion anfangs ganz langsam, im Laufe eines Tages, in der Kälte vor sich gehen läßt, wird die Ausbeute dadurch nicht verbessert.

Der Körper kristallisiert aus Benzin in derben, flachen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 108,5°. Er löst sich leicht in Aethyl-und Methylalkohol, ebenso in Eisessig, Benzol und warmem Benzin, schwerer wird er von kaltem Benzin und warmem Petroläther aufgenommen, in kaltem Petroläther ist er kaum löslich. In Alkalien löst er sich mit orangegelber Farbe.

Analyse:

1) 0,1956 g Substanz gaben 0,5019 g CO_2, 0,1312 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$	Gefunden
C 69,90	C 69,98
H 6,80	H 7,50

2) 0,1672 g Substanz gaben 0,4314 g CO_2; 0,1058 g H_2O.

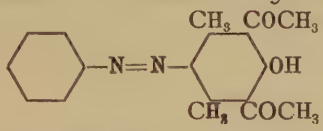
Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$	Gefunden
C 69,90	C 70,37
H 6,80	H 7,08

Andere Darstellungsart desselben Körpers.

36 g *sym.*m-Xylenol-methyläther löste man in 72 ccm Schwefelkohlenstoff und versetzte mit der 6fach molekularen Menge Acetylchlorid (124 g); dazu gab man allmählich unter Eiskühlung 54 g Aluminiumchlorid und hielt das Reaktionsgemisch 2 Stunden auf einer Temperatur von etwa 45°. Dann fügte man wieder 50 g Aluminiumchlorid hinzu, erwärmte kurze Zeit gelinde und versetzte schließlich abermals mit 50 g Aluminiumchlorid, worauf der Schwefelkohlenstoff abdestilliert wurde. Der zähe dunkelrote Kolbenrückstand wurde noch 4 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, darauf mit Eis zersetzt und nach vorhergehendem kräftigen Ansäuren mit konzentrierter Salzsäure der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Das Diketon ging sofort in fast reinem Zustand über.

Die Ausbeute betrug in diesem Falle 40—50% der angewandten Menge des Xylenol- methyläthers.

p-Benzolazo-o-o-diaceto-*sym*.m-xylenol.



Zu einer Lösung von 2 g (1 Molg.) o-o-Diaceto-*sym*.m-xylenol und 1,17 g (= 3 Molg.) Natriumhydroxyd in 117 ccm Wasser ließ man allmählich und unter Eiskühlung und Rühren 19,4 ccm der norm. Diazolösung zufließen. Es trat sofort eine tiefrote Färbung auf; auch erfolgte eine geringe Abscheidung, die sich bei Zimmertemperatur wieder löste. Die Lösung wurde nach 2 Tagen mit verdünnter Essigsäure angesäuert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Aus Benzin scheidet sich der Körper in derben, rubinroten Nadeln ab, die bei 138—139° schmelzen. Ausbeute 99,8% der Theorie.

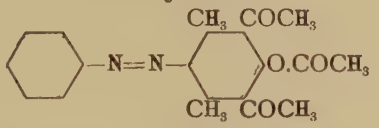
Die Substanz ist leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich, etwas schwieriger in warmem Benzin, während sie von kaltem Benzin und Petroläther kaum aufgenommen wird.

Analyse:

0,1364 g Substanz gaben 11,1 ccm N (20°, 748 mm).

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_2$	Gefunden
N 9,03	N 9,32

Essigsäureester des p-Benzolazo-o-o-diaceto-*sym*. m-xylenols.



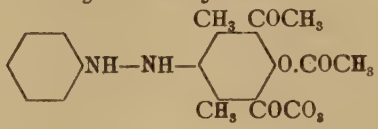
8,8 g des p-Benzolazo-o-o-diaceto-*sym*.m-xylenols wurden mit 50 g Essigsäureanhydrid und 2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat $1^1/_2$ Stunden am Steigrohr zum schwachen Sieden erhitzt, darauf wurde das mit weichen Kristallen durchsetzte Reaktionsgemisch mit Sodalösung durchgeschüttelt und damit über Nacht stehen gelassen, Der abgeschiedene rote Niederschlag wurde dann abgesaugt, einmal aus Methylalkohol und darauf aus Benzol umkristallisiert. Aus letzterem scheidet sich der Körper in kleinen, verfilzten, orangefarbenen Nadeln aus, die

sich leicht in Aethylalkohol, Eisessig, warmem Benzol und Benzin, sowie warmem Methylalkohol lösen, während sie von denselben Lösungsmitteln in der Kälte nur wenig aufgenommen werden und in Petroläther fast unlöslich sind. Der Körper schmilzt bei 139—140°. Die Veresterung wurde durch seine Unlöslichkeit in Alkalien sowie durch die Analyse bestätigt: Analyse:

0,1713 g Substanz gaben 12,0 ccm N (17°, 727 mm).

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4N_2$	Gefunden
N 8,33	N 8,02

Essigsäureester des p-Benzolhydrazo-o-o-diaceto-*sym*.m-xylenol.

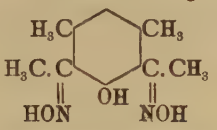


3 g des zuletzt beschriebenen Esters vom Schmp. 139—140° wurden in 70 ccm Alkohol gelöst und mit Zinkstaub und Eisessig in kleinen Portionen unter Umschwenken versetzt. Nachdem vollständige Entfärbung der roten Lösung eingetreten war, wurde vom Zinkstaub abfiltriert, und der Rückstand auf dem Filter noch mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Das Filtrat wurde sofort mit Wasser stark verdünnt, wobei der Hydrazo-Körper mit weißer Farbe ausfiel. Er wurde abgesaugt und aus viel Alkohol umkristallisiert. Die kleinen weißen Nadeln schmelzen bei 175,5° unter Rotfärbung und werden von Benzol und Eisessig leicht aufgenommen, während im übrigen die Löslichkeit vom Aethylalkohol über Methylalkohol und Benzin zum Petroläther abfällt. In Alkali ist der Körper unlöslich. Durch Zinkstaub und Eisessig in der Hitze läßt sich die Hydrazoverbindung nicht reduktiv spalten. Aus der Unlöslichkeit des Körpers in Alkali geht hervor, daß der an dem Hydroxyl-Sauerstoff gebundene Säurerest nicht zum Stickstoff gewandert ist. Infolgedessen kann sich die Azogruppe nicht in Nachbarschaft des Hydroxyls befinden, mit andern Worten: die zweite Acetylgruppe war bei der Synthese nach Friedel-Crafts ebenfalls in die o-Stellung getreten. Analyse:

0,2080 g Substanz gaben 14 ccm N (14°, 737 mm).

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_2$	Gefunden
N 7,91	N 7,76

Dioxim des o-o-Diaceto-*sym*.m-xylenols.



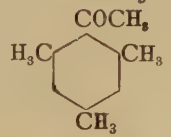
2 g o-o-Diaceto-*sym*.m-xylenol löste man mit 4,7 g (12 Molg.) Natriumhydroxyd in wenig Wasser und fügte zu der roten Flüssigkeit 2,7 g (4 Molg.) Hydroxylaminchlorhydrat, die man ebenfalls in wenig Wasser aufgenommen hatte. Nach mehrtägigem Stehen filtrierte man das Reaktionsgemisch von abgeschiedenen Verunreinigungen ab und säuerte das Filtrat mit verdünnter Essigsäure an. Der anfangs weiche Niederschlag wurde bald körnig.

Aus Benzol kristallisiert der Körper in derben, weißen Platten, die bei 174° schmelzen und sich in Eisessig, Aethyl,-Methylalkohol, Essigester und warmem Wasser leicht lösen; von warmem Benzol und kaltem Wasser lassen sie sich schwieriger aufnehmen. In Benzin, Petroläther und kaltem Benzol sind sie fast unlöslich. Analyse:

0,2108 g Substanz gaben 21,2 ccm N (16°, 743 mm).

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_3$	Gefunden
N 11,86	N 11,61

Aceto-mesitylen[1]).



10 g Mesitylen und 10 g Acetylchlorid (1,5 Molg.) in 43 g Schwefelkohlenstoff versetzte man allmählich mit 15 g feingepulvertem Aluminiumchlorid und erwärmte das kirschrote Reaktionsgemisch bis zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs (12 Stunden) gelinde unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad. Dann destillierte man den Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbad ab und zersetzte den Rückstand mit Eis. Nach Zufügung von konzentrierter Salzsäure unterwarf man das Ganze

1) Claus, J. pr. (2) **41**, 504 (1890); Béhal und Auger Bl. (3) **9**, 703 (1893); V. Meyer und Molz B. **30**, 1271 (1897); Klages und Allendorf B. **31**, 1008 (1898); Kohler Am. **27**, 251 (1902); Elmer P. Kohler C, **1902** (I), 1291.

der Dampfdestillation. Das Destillat wurde in ätherischer Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdunsten des Aethers verbleibende Rückstand ging im Vacuum unter einem Druck von 26 mm bei einen Temperatur von 134° über.

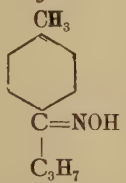
Versuch zur Oximierung des Aceto-mesitylens.

1 g Acetomesitylen versetzte man in konzentriert alkoholischer Lösung mit 6 Molg. (1,48 g) Natriumhydroxyd und 2 Molg. (0,86 g) Hydroxylaminchlorhydrat, welches beides man zuvor in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst hatte. Die bis zur Klärung mit Alkohol und Wasser versetzte homogene Flüssigkeit teilte man in 2 Hälften, von denen man die eine 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen ließ, während man die andere vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmte. Nach den angegebenen Zeitabschnitten nahm man das Reaktionsgemisch in beiden Fällen mit Aether auf und untersuchte den (flüssigen) Rückstand der ätherischen Lösungen auf stickstoffhaltige Bestandteile. Das Ergebnis dieser Untersuchung war durchaus negativ. Es konnten höchstens minimale Mengen Stickstoff in der aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehenden Substanz festgestellt werden.

Versuch zur Darstellung eines Semicarbazons aus dem Methylmesitylketon.

1 g Methylmesitylketon erhielt man mit 3 Molg. (2,1 g) Semicarbazidchlorhydrat und 3 Molg. (2,6 g) Natriumacetat in konzentriert wässrig-alkoholischer Lösung 4—5 Tage bei einer Temperatur von 40—50°. Das schließlich sich abscheidende Reaktionsprodukt erwies sich als fast reines Hydrazo-dicarbonimid vom Schmp. 248°.

Oxim des p-Tolyl-isopropylketons[1]).



2 g in wenig Alkohol aufgelöstes p-Tolyl-isopropylketon versetzte man mit 6 Molg. (3 g) Natriumhydroxyd und 2 Molg. (7,71 g) Hydroxylaminchlorhydrat, welch beides man vorher gesondert

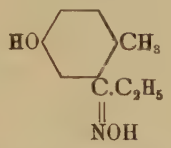
1) C I, 728 (1911), J. B. Senderens C. R. 152, 90—92.

in möglichst wenig Wasser aufgenommen hatte. Nach 10tägigem Stehen filtrierte man die Flüssigkeit, versetzte mit Wasser bis eben zur Ausfällung und fällte schließlich das Oxim mit verdünnter Essigsäure aus. Es fiel zunächst ölig aus, wurde aber durch Anreiben mit einem Glasstab und Anwendung einer Kältemischung fest. Man trocknete es über dem Wasserbad auf einer Korkunterlage und kristallisierte es aus Petroläther um. Der Körper scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in feinen, weißen Nadeln aus, die bei 95—96° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Analyse:

0,1660 g Substanz gaben 12,0 ccm N (16°, 738 mm).

Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$	Gefunden
N 7,91	N 8,29

Oxim des o-Propio-p-kresols[1]).



2 g o-Propio-p-kresol setzte man mit 2,7 g (6 Molg.) Natriumhydroxyd und 1,6 g (2 Molg.) Hydroxylaminchlorhydrat analog dem vorigen Versuch in konzentriert wässrig-alkoholischer Lösung zur Oxim-Bildung an. Nach 8—10 Tagen fällte man das entstandene Oxim vorsichtig mit verdünnter Essigsäure aus. Es blieb zunächst ölig, wurde aber auch hier durch Anreiben zum Erstarren gebracht.

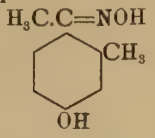
Aus wenig Benzol oder aus Petroläther umkristallisiert, bildet es derbe, weiße Tafeln, die bei 83—84° schmelzen und von den meisten organischen Lösungsmitteln unschwer aufgenommen werden. Analyse:

1) 0,2749 g Substanz gaben 19,1 ccm N (20°, 748 mm).
2) 0,1963 g Substanz gaben 13,6 ccm N (18°, 742 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden
N 7,82	1) N 7,97
	2) N 7,94

1) v. Auwers, B. 47, 3318 (1914).

Oxim des p-Aceto-m-kresols.



1 g p-Aceto-m-kresol[1]) nahm man in einer konzentrierten Lösung von 6 Molg. (1,6 g) Natriumhydroxyd auf und gab 0,9 g (2 Molg.) Hydroxylaminchlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Das Ganze ließ man 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen und fällte dann das Oxim aus der vorher filtrierten Flüssigkeit vorsichtig in der Kälte mit verdünnter Essigsäure unter dauerndem Rühren aus.

Aus Benzol scheidet es sich in feinen, verfilzten, weißen Nadeln ab, die bei 153—154° schmelzen. In Aethylalkohol, Methylalkohol und Eisessig läßt sich der Körper leicht aufnehmen, in warmem Benzol löst er sich etwas schwieriger, während er in kaltem Benzol, ferner in Benzin und Petroläther fast unlöslich ist. Analyse:

0,1089 g Substanz gaben 7,9 ccm (16°, 749 mm).

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$	Gefunden
N 8,48	N 8,45

Versuch zur Darstellung des p-Aceto-*sym.*m-xylenols[2]).

Bei diesem Versuch wurde die von Eykman[2]) zur Darstellung des p-Aceto-m-kresols angewandte Methode benutzt.

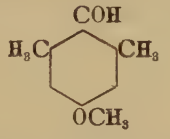
100 g *sym.*m-Xylenol digerierte man mit 70 g (64 g = 1 Molg.) Acetylchlorid auf dem Wasserbad, gab zu dem erkalteten Gemisch 33,3 g frisch geschmolzenes Chlorzink und überlies das Reaktionsgemenge unter einem Chlorcalcium-Verschluß 7 Wochen sich selbst. Nach dieser Zeit wurde es mit Wasser und konzentrierter Salzsäure versetzt und die dunkelbraune dickflüßige Masse erst mit gewöhnlichem, dann mit gespanntem Wasserdampf behandelt. Das Destillat nahm man in Aether auf, trocknete es über Chlorcalcium und rektifizierte es nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuum. In den höher siedenden Fraktionen ließ sich o-Aceto-xylenol in sehr geringer Menge durch die Eisenchlorid-Verbindung nachweisen. Es waren im

1) Eykman, Chem. Weekblad 1903—1904, 457 ff.
2) „ „ „ 1903—1904, 453.

Höchstfalle 6% des angewandten Xylenols in o-Oxyketon umgewandelt worden, während die Hauptmenge aus unveränderten *sym.*m-Xylenol bestand.

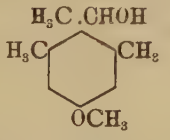
Den Kolbenrückstand filtrierte man heiß. Das orangerote Filtrat trübte sich beim Erkalten durch schmierige Abscheidungen. Das Ganze wurde darauf in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung bis zur Entfärbung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, woraufhin sich eine Trübung bemerkbar machte, und abermals mit Aether behandelt. Nach dem Abdunsten desselben hinterblieb ein schmieriger Rückstand mit wenigen kleinen Kriställchen, die zu einer Aufarbeitung nicht ausreichten.

p-Aldehyd des *sym.*m-Xylenolmethyläthers.



20,5 g des Aldehyds vom *sym.*m-Xylenol[1]) wurden als Natriumsalz in methylalkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl verätherte. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols fügte man zu dem Rückstand Wasser, worauf sich der Aether in fester Form abschied. Man behandelte ihn darauf in ätherischer Lösung 2—3 mal mit verdünnter Natronlauge und trocknete die Flüssigkeit über geglühtem Natriumsulfat. Der nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende feste Rückstand wurde aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert. Er bildet aus diesem Mittel weiße Nadeln, die bei 45—47°[1]) schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Methyl-(2.6-dimethyl-4-methoxy-phenyl)-carbinol.



1) Gattermann, A. 357, 328 ff. (1907).
2) ebenda, 362: 18°.

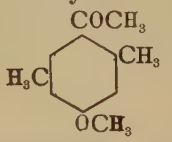
2,96 g (1,5 Molg.) Magnesiumspäne überschichtete man in einem mit Rückflüßkühler und Chlorcalcium-Verschluß versehenen Rundkolben mit etwa 80 ccm absolutem Aether und ließ 17,55 g (1,5 Molg.) Methyljodid, die in dem doppelten Volumen absoluten Aethers gelöst waren, langsam hinzutropfen unter zeitweiliger Eiskühlung. Nachdem fast völlige Lösung des Magnesiums eingetreten war, gab man 13,5 g (1 Molg.) des p-Aldehyds vom *sym.*m-Xylenol-methyläther in absolut ätherischer Lösung allmählich hinzu. Es erfolgte eine hellgelbe, feste Abscheidung, die jedoch bei Zufügung von etwas mehr absolutem Aether unter vorsichtigen Erwärmen, wieder in Lösung ging. Nach Beendigung der Reaktion zersetzte man das erhaltene Magnesium-Additionsprodukt mit eiskalter überschüssiger Chlorammoniumlösung, trennte die ätherische Schicht von der wässrigen Flüssigkeit im Scheidetrichter ab und trocknete sie über geglühtem Natriumsulfat. Der nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand war zunächst flüssig, wurde jedoch beim Anreiben kristallinisch. Ausbeute 92% des angewandten Aldehyds.

Aus niedrig siedendem Petroläther bildet der Körper kleine, weiße Prismen, die bei 52,5° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Analyse:

0,1605 g Substanz gaben 0,4306 g CO_2, 0,1255 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$	Gefunden
C 73,33	C 73,17
H 8,89	H 8,75

p-Aceto-*sym.*m-xylenolmethyläther.



7,5 g des durch den vorigen Versuch erhaltenen Carbinols versetzte man in wässriger Suspension mit der berechneten Menge (28,33 g) des Beckmannschen Chromsäure-Oxydationsgemisches, das in kleinen Portionen unter gutem Durchschütteln des Reaktionsgemenges zugefügt wurde. Durch den Farbenumschlag der zugesetzten Chromatlösung hat man ein gutes Mittel in der Hand, um den jedesmaligen Verbrauch der Oxydationsflüssig-

keit zu erkennen. Nach Beendigung der Reaktion erwärmte man das Reaktionsgemisch wenige Minuten auf 40—50°[1]). Das nach dem Erkalten sich in Krusten absetzende gelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Das Keton bildet aus diesem Mittel feine, weiße Nadeln vom Schmp. 107°. Dieselben sind in Eisessig, Benzol und warmem Alkohol leicht löslich, schwieriger in kaltem Aethylalkohol und warmem Benzin, von kaltem Methylalkohol, Benzin und Petroläther werden sie kaum aufgenommen. Analyse:

0,1672 g Substanz gaben 0,4535 g CO_2, 0,1224 g H_2O.
0,1623 g Substanz gaben 0,4465 g „ 0,1196 g „ .

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$	Gefunden
C 74,16	1) C 73,97
H 7,87	2) C 75,03
	1) H 8,19
	2) H 8,25

Versuch zur Darstellung eines Oxims vom p-Aceto-*sym*.m-xylenolmethyläther.

1 g p-Aceto-*sym*.m-xylenolmethyläther löste man in etwa 250 ccm Alkohol und fügte 1,35 g Natriumhydroxyd (6 Molg.) und 0,78 g (2 Molg.) Hydroxylaminchlorid in konzentrierter wässriger Lösung hinzu. Nach 5tägigem Stehen ließ sich durch Verdünnen mit Wasser aus dem Reaktionsgemisch nur das unveränderte Keton ausfällen.

Ein Versuch, durch 12stündiges Erwärmen des Gemenges auf 50° die Oximbildung herbeizuführen, schlug ebenfalls fehl. Auch hier wurde das Ausgangsketon beim Verdünnen und vorsichtigem Ansäuern unverändert zurückerhalten.

---

1) Durch höheres Erhitzen wird die teilweise Umwandlung des Karbinols in das S. 69 beschriebene 3:5-Dimethyl-benzochinon-1.4 veranlaßt.

Vorliegende Arbeit wurde Anfang Februar 1914 im Chemischen Institut der Universität Marburg begonnen und Ende Februar 1915 dortselbst abgeschlossen.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, gestatte ich mir an dieser Stelle für seine vielseitigen Anregungen und sein stetes Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Auch fühle ich mich

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

gegenüber für sein freundliches Interesse zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorliegender Arbeit, Eberhard Georg Gustav Borsche, evangelischen Bekenntnisses, preußischer Staatsangehörigkeit, wurde am 10. Juni 1893 in Leopoldshall bei Staßfurt (Anhalt) als Sohn des Fabrikdirektors Dr. phil. Georg Borsche und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Dann geboren. Von Ostern 1902 ab besuchte er das Gymnasium zu Eisenach, das er Ostern 1911 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um sich dem Studium der Chemie zu widmen. Er besuchte zu diesem Zweck zunächst die Universität Greifswald (S. S. 1911 bis W. S. 1912—13), wo er Ende Februar 1913 das anorganische Verbandsexsamen bestand. Seine Studien setzte er dann im Sommersemester 1913 in Heidelberg fort. Im Winter-Semester 1913—14 siedelte er nach Marburg über, wo er Anfang Februar 1914 die organische Verbands-Prüfung ablegte und am 10. März 1915 das Examen rigorosum bestand. Seit dieser Zeit hält er sich in Erwartung seiner militärischen Einberufung in Eisenach auf.

Er besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Greifswald: v. Auwers, Herweg, Milch, Philipp, Posner, Roth, Semrau, Starke, Strecker, Zingel.

in Heidelberg: Curtius, Lenard, Müller, Trautz.

in Marburg: v. Auwers, Bauer, Fries, Reißert, Richarz, Schwantke.

Allen seinen verehrten Lehrern möchte er an dieser Stelle seinen Dank sagen.